



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>G02F 1/15, G09H 9/02</b>	<b>A2</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 97/35227</b> (43) Date de publication internationale: 25 septembre 1997 (25.09.97)
--	-----------	--

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/CH97/00104

(22) Date de dépôt international: 13 mars 1997 (13.03.97)

(30) Données relatives à la priorité:  
712/96 15 mars 1996 (15.03.96) CH(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ECOLE  
POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE  
[CH/CH]; DPR-Ecublens, CH-1015 Lausanne (CH).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BONHÔTE, Pierre  
[CH/CH]; Porte Rouge 19, CH-2000 Neuchâtel (CH).  
WALDER, Lorenz [DE/DE]; Libellenweg 9, D-49078 Os-  
nabrück (DE). GRÄTZEL, Michael [DE/CH]; Chemin du  
Marquisat 7a, CH-1025 Saint-Sulpice (CH).(74) Mandataire: GANGUILLET, Cyril; Abrema Agence Brevets  
et Marques Ganguillet & Humphrey, Avenue du Théâtre 16,  
Case postale 2065, CH-1002 Lausanne (CH).(81) Etats désignés: JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée

*Sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès  
réception de ce rapport.*

(54) Title: ELECTROCHROMIC OR PHOTOELECTROCHROMIC DEVICE

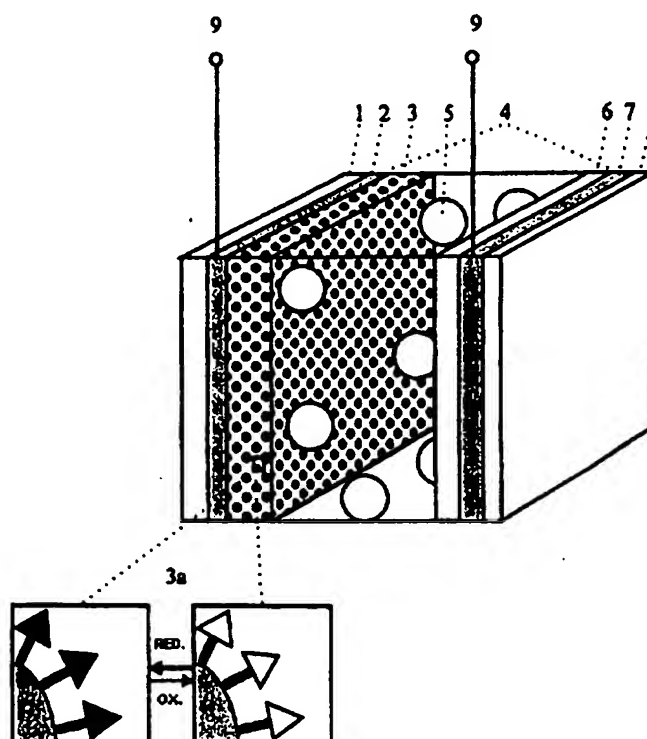
(54) Titre: DISPOSITIF ELECTROCHROME OU PHOTOELECTROCHROME

## (57) Abstract

Electrochromic and photoelectrochromic de-  
vices using nanocrystalline semiconductor elec-  
trodes with a high specific surface area and surface-  
absorbed electrochromic molecules are disclosed.

## (57) Abrégé

Dispositif électrochromes et  
photoélectrochromes qui utilisent des électrodes  
de semi-conducteur nanocristallin de haute surface  
spécifique à la surface desquelles sont absorbées  
des molécules électrochromes.



### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Biélorus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

## Dispositif électrochrome ou photoélectrochrome

La présente invention concerne un dispositif électrochrome ou photoélectrochrome, notamment pour l'affichage et le stockage réversible d'informations et pour le contrôle de la transmission de lumière, utilisant une ou deux électrodes de semi-conducteur à haute surface spécifique.

### Introduction

Dans le but de réaliser un dispositif électrochrome où le changement d'absorption de lumière visible soit supérieur à 90% (par exemple de 5 à 95%) et qui utilise des molécules comme unités électrochromes, il est nécessaire d'atteindre des densités de surface  $\Gamma > 5 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$  si le coefficient d'extinction de ces molécules varie de  $\Delta\epsilon = 20'000$  par changement d'état d'oxydation. Jusqu'à présent, cette exigence a été atteinte comme suit pour la réalisation de dispositifs électrochromes:

- le composé électrochrome est présent en solution au contact de l'électrode. La condition est remplie avec une concentration de 0,25 M et une épaisseur de la couche de solution de 2  $\mu\text{m}$ ;
- le composé électrochrome est précipité électrochimiquement en couche mince sur une électrode;
- le composé électrochrome est polymérisé ou incorporé à un film de polymère ou de matériau composite sur la surface.

Nous décrivons ici un type nouveau de dispositifs électrochromes et photoélectrochromes qui utilisent pour atteindre les performances décrites plus haut, des électrodes de semi-conducteur nanocristallin de très haute surface spécifique à la surface desquelles sont adsorbées des molécules électrochromes. Ces dispositifs sont rapides, avec des temps de commutation inférieurs à 3 s pour un changement d'absorption de 90% au moins et permettent d'obtenir des colorations vives.

### Exposé de l'invention

L'invention concerne des systèmes électrochimiques comportant au moins deux électrodes, chacune pouvant être transparente ou opaque et dont une au moins change de couleur en fonction de

- I. la tension appliquée entre les deux électrodes par une source de courant-tension;

- II. l'intensité de la lumière à laquelle est exposé le système;
- III. l'influence combinée de I. et II.

De plus, le changement de couleur engendré par la lumière peut être

- A. local: seul l'endroit illuminé change de couleur;
- B. global: tout le système change de couleur indépendamment de la localisation de l'illumination.

De plus, le changement de couleur engendré par la tension extérieure peut être

- a. global: tout le système change de couleur;
- b. local: seul l'endroit adressé électriquement change de couleur (surface de l'électrode structurée).

Il en résulte les applications suivantes:

- I-a: des systèmes électrochromes réversibles pour contrôler la transmission de la lumière, pilotés par une source de tension-courant extérieure;
- I-b: des systèmes électrochromes pour l'affichage réversible d'information, pilotés par une source de tension-courant extérieure;
- III-A: des systèmes photoélectrochromes réversibles pour l'écriture optique et le stockage réversible d'informations, contrôlés par un faisceau de lumière (écriture) et par une source de tension-courant extérieure (stockage et effaçage);
- II-B: des systèmes (filtres, vitrages) dont la transmission s'adapte automatiquement à l'intensité de la lumière reçue.

Tous ces changements de couleur, faciles à observer à l'œil nu sauf dans le cas III-A lors du stockage d'information à l'échelle micrométrique et sub-micrométrique, correspondent à des réactions chimiques bien définies sur le plan moléculaire, à savoir des oxydations ou réductions d'un composé électrochrome en général greffé sur la totalité de la surface d'une électrode de semi-conducteur nanocristallin accessible à de telles molécules. Une telle électrode est préparée par procédé sol-gel tel que décrit en détail par Stalder et Augustynski dans *J. Electrochem. Soc.* 1979, 126, 2007, en maintenant l'humidité relative de l'air ambiant à une valeur comprise entre 50 et 80%, sans variation de plus de 5%, durant l'hydrolyse de l'alcoolate du métal dont on prépare l'oxyde. L'épaisseur de la couche nanocristalline est comprise entre 0,1 et 10  $\mu\text{m}$  ou plus, lui conférant un facteur de rugosité compris entre environ 10 et 1000, par exemple 700, ce qui

signifie que la surface de l'électrode accessible à des molécules d'un diamètre typique de 1 nm vaut 10 à 1000 fois la surface projetée de la couche, par exemple 700 fois. Il en résulte que tout changement des propriétés optiques d'une couche de molécules adsorbées à la surface du semi-conducteur engendre des effets macroscopiques amplifiés par le facteur de rugosité. Ainsi, l'absorption de lumière par une monocouche de molécules colorées est plus forte d'un facteur égal au facteur de rugosité sur une électrode nanocristalline que sur une surface plane.

Les semi-conducteurs particulièrement indiqués pour la réalisation des électrodes nanocristallines doivent posséder une large bande interdite. Ils peuvent être choisis parmi les oxydes d'éléments du groupe IV du système périodique, par exemple le titane, le zirconium ou le hafnium, du groupe V, par exemple le vanadium, le niobium ou le tantale, du groupe VI, par exemple le chrome, le molybdène ou le tungstène, ou d'autres groupes, par exemple l'argent, le zinc, le strontium, le fer ou le nickel. Ils peuvent également être du type perovskite, tels  $\text{SrTiO}_3$  ou  $\text{CaTiO}_3$ .

En particulier l'invention concerne un dispositif électrochrome ou photoélectrochrome possédant la propriété de changer de couleur sous l'effet d'une tension électrique et /ou d'une variation d'intensité d'un rayonnement lumineux, ce dispositif comprenant au moins une cathode et une anode, l'une de ces électrodes au moins étant au moins en partie constituée d'un substrat transparent ou translucide portant un revêtement électriquement conducteur, et un électrolyte disposé entre ces électrodes ainsi qu'un circuit électrique reliant lesdites cathode et anode, ce dispositif étant caractérisé par le fait qu'au moins l'une de ces électrodes porte un revêtement constitué d'au moins une couche nanocristalline d'au moins un matériau semi-conducteur, ayant un facteur de rugosité au moins égal à 20, et une monocouche de molécules électroactives ou d'un polymère électroactif, adsorbée à la surface de ce revêtement, et par le fait que le dispositif contient au moins un composé électroactif auxiliaire, éventuellement dissous dans l'électrolyte, ayant la propriété de pouvoir être oxydé ou réduit de manière réversible.

On peut notamment envisager des formes d'exécution présentant l'une ou plusieurs des particularités suivantes:

- a. le semi-conducteur est un oxyde de titane, de zirconium, de hafnium, de vanadium, de niobium, de tantale, de molybdène, de tungstène, de zinc, de strontium, de fer, de nickel, d'argent ou une perovskite desdits métaux;

- b. le circuit électrique comprend une source de courant-tension;
- c. le dispositif comporte une petite électrode auxiliaire en plus de l'anode et de la cathode;

On peut réaliser notamment diverses variantes d'exécution du dispositif électrochrome selon l'invention, chacune de ces variantes présentant des particularités selon l'un des points suivants:

1. variante où la cathode porte une monocouche adsorbée d'au moins un type de molécules électrochromophores qui comprennent au moins un groupe d'attache adsorbable, éventuellement un groupe polymérisable ou condensable et au moins un groupe électrochromophore type n dont la propriété est d'être incolore à l'état oxydé et coloré à l'état réduit, le composé électroactif auxiliaire étant fixé à l'anode sous forme d'un revêtement électroactif, la solution électrolytique entre les électrodes contenant au moins un sel électrochimiquement inerte en solution dans un solvant;
2. variante selon le point 1, où les molécules électrochromophores comprennent, comme groupe électrochromophore le N,N'-dialkylbipyridinium ou la diimide de l'acide naphthalène-tétracarboxylique-1,4,5,8;
3. variante selon le point 1, où les molécules électrochromophores comprennent comme groupe d'attache le groupe carboxylate, salicylate, catécholates ou phosphonate et, éventuellement, comme groupe polymérisable, le groupe vinyle ou pyrrole ou comme groupe condensable, le groupe alcool ou amine;
4. variante selon le point 1, où la cathode et l'anode sont transparentes;
5. variante selon le point 1, où un écran réfléchissant est placé derrière la cathode et le système est donc opaque;
6. variante selon le point 5, où l'écran réfléchissant est constitué d'une couche de semi-conducteur réalisée comme indiqué au point a ci-dessus, microcristallin, déposé sur la face de la cathode intérieure au système;
7. variante selon le point 6, où l'anode est une plaque de métal;

8. variante selon le point 7, où ledit métal est le zinc;
9. variante selon le point 1, où ledit revêtement électroactif est constitué d'une couche dense déposée électrochimiquement;
10. variante selon le point 9, où cette couche dense est le bleu de Prusse réduit ("blanc de Prusse", poly-ferrocyanure de fer (II));
11. variante selon le point 9, où cette couche dense est un polymère organique électroactif;
12. variante selon le point 9, où cette couche dense est un matériau composite comprenant un matériau électroactif;
13. variante selon le point 1, où le revêtement électroactif est constitué d'une couche nanocristalline de semi-conducteur, dont le facteur de rugosité est supérieur à 20, à la surface duquel est adsorbée une monocouche de molécules électroactives ou un polymère électroactif;
14. variante selon le point 13, où les molécules électroactives sont des molécules électrochromophores comprenant un groupe d'attache adsorbable, éventuellement un groupe polymérisable ou condensable et un groupe électrochromophore type p dont la propriété est d'être incolore à l'état réduit et coloré à l'état oxydé;
15. variante selon le point 14, où lesdites molécules électrochromophores comprennent des groupes d'attache et groupe polymérisable selon le point 3;
16. variante selon le point 7, où la solution électrolytique contient également un sel du métal dont est constituée l'anode;
17. variante selon le point 1, où ledit solvant est un sel liquide électrochimiquement inerte;
18. variante selon le point 17, où ledit sel liquide est le trifluorométhanesulfonate ou le bis-trifluorométhylsulfonylamidure d'éthyl-1 méthyl-3 imidazolium ou de propyl-1 diméthyl-2,3 imidazolium;

19. variante selon le point 1, où ledit solvant est l'acétonitrile, le butyronitrile, le glutaronitrile, le méthoxypropionitrile, le diméthylsulfoxyde, le sulfolane, la diméthylformamide, la diméthylacétamide, la N-méthylloxazolidinone, la diméthyl-tetrahydro pyrimidinone (DMPU);
20. variante selon le point 1, où ledit ou lesdits sels électrochimiquement inertes sont choisis parmi les hexafluorophosphate, trifluorométhanesulfonate, bis-trifluorométhylsulfonylamidure ou perchlorate de tetraalkylammonium, de dialkyl-1,3 imidazolium ou de lithium;

De même, on peut réaliser notamment diverses variantes d'exécution du dispositif photoélectrochrome selon l'invention, chacune de ces variantes présentant des particularités selon l'un des points suivants:

21. variante où la coloration du dispositif s'adapte automatiquement à l'intensité lumineuse;
22. variante selon le point 21, où l'anode porte une couche nanocristalline de semi-conducteur, selon le point a ci-dessus, dont le facteur de rugosité est supérieur à 20, à la surface duquel est adsorbée une monocouche de sensibilisateur comprenant un groupe chromophore, un groupe d'attache adsorbable, éventuellement un groupe polymérisable ou condensable;
23. variante selon le point 21, où l'anode porte une couche nanocristalline de semi-conducteur, selon le point a ci-dessus, dont le facteur de rugosité est supérieur à 20, à la surface duquel est adsorbée une monocouche de molécules électrochromophores comprenant un groupe d'attache adsorbable, un groupe électrochromophore type p dont la propriété est d'être incolore à l'état réduit et coloré à l'état oxydé et éventuellement un groupe polymérisable ou condensable;
24. variante selon le point 21, où l'anode porte une couche nanocristalline de semi-conducteur, selon le point a ci-dessus, dont le facteur de rugosité est supérieur à 20, dépourvue de molécules adsorbées;
25. variante selon le point 22, où ledit sensibilisateur comprend un groupe électrochromophore type p lié au chromophore dont la propriété est d'être incolore à l'état réduit et coloré à l'état oxydé;



26. variante selon le point 22, où ledit sensibilisateur et lesdites molécules électrochromophores sont coadsorbés sur l'anode, dans des proportions de 1 à 1, de 1 à 2, ou de 1 à 5 ou plus;
27. variante selon le point 21, où la cathode porte une couche nanocristalline de semi-conducteur, selon le point a ci-dessus, dont le facteur de rugosité est supérieur à 20, à la surface duquel est adsorbée une monocouche d'au moins un type de molécules électrochromophores qui comprennent au moins un groupe d'attache adsorbable, au moins un groupe électrochromophore type n dont la propriété est d'être incolore à l'état oxydé et coloré à l'état réduit et éventuellement un groupe polymérisable ou condensable;
28. variante selon le point 21, où la cathode ne porte pas de couche nanocristalline de semi-conducteur;
29. variante selon le point 21, où ledit composé électroactif auxiliaire est un sel électrochimiquement actif capable de transporter les électrons entre cathode et anode, dissous dans ladite solution;
30. variante selon le point 21, où ledit composé électroactif auxiliaire est un groupe électrochromophore type p lié au chromophore selon le point 25, et où ladite solution ne contient que des sels électrochimiquement inactifs;
31. variante selon le point 29, où ledit sel électrochimiquement actif est un électrochromophore en solution type p ou type n;
32. variante selon les points 22, 23 et 27, où lesdites molécules électrochromophores comprennent des groupes d'attache et groupes polymérisables selon le point 3;
33. variante selon le point 21, s'adaptant avantageusement à la lumière visible, où la cathode est réalisée selon le point 27 et où l'anode est réalisée selon le point 22;
34. variante selon le point 33, s'adaptant avantageusement à la lumière visible, réalisée selon le point 29;

35. variante selon le point 33, s'adaptant avantageusement à la lumière visible, réalisée selon le point 31, où ledit électrochromophore en solution est de type p;
36. variante selon le point 21, s'adaptant avantageusement à la lumière visible, où la cathode est réalisée selon le point 27 et où ladite solution est réalisée selon le point 29;
37. variante selon le point 36, s'adaptant avantageusement à la lumière visible, où l'anode est réalisée selon le point 25;
38. variante selon le point 36, s'adaptant avantageusement à la lumière visible, où l'anode est réalisée selon le point 26;
39. variante selon le point 21, s'adaptant avantageusement à l'ultraviolet, où la cathode est réalisée selon le point 27, où l'anode est réalisée selon le point 23 et où ladite solution est réalisée selon le point 29;
40. variante selon le point 21, s'adaptant avantageusement à l'ultraviolet, où la cathode est réalisée selon le point 27 et où ladite solution est réalisée selon le point 29;
41. variante selon le point 21, s'adaptant avantageusement à l'ultraviolet, où la cathode est réalisée selon le point 28, où l'anode est réalisée selon le point 23 ci-dessus et où ledit électrochromophore en solution est de type p;
42. variante selon le point 21, s'adaptant avantageusement à l'ultraviolet, où la cathode est réalisée selon le point 28 et où ladite solution est réalisée selon le point 31 où ledit électrochromophore en solution est de type p;
43. variante selon le point 21, utilisable avantageusement pour le stockage d'information réversible, où la cathode est réalisée selon le point 27, et où ladite solution est réalisée selon le point 30;
44. variante selon le point 21, utilisable avantageusement pour le stockage d'information réversible, où ladite solution est réalisée selon le point 30 et où un écran réfléchissant est placé derrière l'anode;

45. variante selon le point 44, où l'écran réfléchissant est constitué d'une couche de semi-conducteur microcristallin selon le point a ci-dessus, déposé sur la face de l'anode intérieure au système;
46. variante selon le point 21, utilisable avantageusement pour le stockage d'information réversible, où ladite solution est réalisée selon le point 30 et où la cathode est constituée d'une couche dense de matériau électroactif réversiblement réductible déposée sur une couche de verre ou de plastique conducteur;
47. variante selon le point 46, utilisable avantageusement pour le stockage d'information réversible, où cette couche dense est un polymère organique électroactif ou un matériau composite comprenant un matériau électroactif;
48. variante selon les points 43 à 47, utilisable avantageusement pour le stockage d'information réagissant à la lumière visible, où l'anode est réalisée selon le point 22;
49. variante selon les points 43 à 47, utilisable avantageusement pour le stockage d'information réagissant à la lumière visible, où l'anode est réalisée selon le point 25;
50. variante selon les points 43 à 47, utilisable avantageusement pour le stockage d'information réagissant à la lumière visible, où l'anode est réalisée selon le point 26;
51. variante selon les points 43 à 47, utilisable avantageusement pour le stockage d'information réagissant à l'ultraviolet, où l'anode est réalisée selon le point 23;
52. variante selon le point 21, où ledit solvant est un sel liquide électrochimiquement inerte, selon le point 18, ou autre liquide, selon le point 19;
53. variante selon le point 21, où l'un des électrolytes, électrochimiquement inactif, est choisi selon le point 20;

L'invention concerne également des composés électrochromophores et sensibilisateurs, notamment selon les points suivants:

54. composé électrochromophore de type n selon le point 1 formés d'un ou plusieurs groupes viologène (dialkyl-4,4' bipyridinium) liés par une ou plusieurs chaînes alkyle pouvant inclure un ou plusieurs groupes phénylène et terminées par un groupe phosphonate, salicylate ou catécholates;
55. composé électrochromophore de type n selon le point 54 comprenant encore un groupe pyrrole, thiophène, vinyle, alcool ou amine;
56. composé électrochromophore de type n selon le point 1 formés d'un ou plusieurs groupes diimide de l'acide naphthalène-tétracarboxylique-1,4,5,8 liés par une ou plusieurs ou plusieurs chaînes alkyle pouvant inclure un ou plusieurs groupes phénylène et terminées par un groupe phosphonate, salicylate ou catécholates;
57. composé électrochromophore de type n selon le point 56 comprenant encore un groupe pyrrole, thiophène, vinyle, alcool ou amine;
58. composé électrochromophore de type n selon les points 54 à 57 tels que représentés dans les structures ci-dessous;
59. composé électrochromophore de type p selon le point 14, formés d'un ou plusieurs groupes triarylamine liés par une ou plusieurs chaînes alkyle pouvant inclure un ou plusieurs groupes phénylène et terminées par un groupe phosphonate, salicylate ou catécholates;
60. composé électrochromophore de type p selon le point 59 comprenant encore un groupe pyrrole, thiophène, vinyle, alcool ou amine;
61. composé électrochromophore de type p selon les points 59 et 60 tels que représentés par la molécule (8) de la figure 11;
62. composé sensibilisateur auxquels sont liés un ou plusieurs groupes électrochromophores de type p, selon le point 25 et dont le sensibilisateur est un complexe de ruthénium comprenant des ligands polypyridine dont un au moins possède un ou plusieurs groupes phosphonate, carboxylate, salicylate ou catécholates et un au moins un ou plusieurs groupes triarylamine;

63. composé sensibilisateur auxquels sont liés un ou plusieurs groupes électrochromophores de type p, selon le point 62, comprenant encore un groupe pyrrole, thiophène, vinyle, alcool ou amine;
64. composé sensibilisateur auxquels sont liés un ou plusieurs groupes électrochromophores de type p, selon les points 62 et 63, tels que représentés par les molécules (9) et (10) de la figure 12.

#### Description d'exemples

La description qui suit, donnée à titre d'exemple, se réfère aux dessins, où:

- la fig. 1 illustre une première variante d'un dispositif électrochrome transparent selon l'invention,
- la fig. 2 illustre une deuxième variante d'un dispositif électrochrome transparent selon l'invention,
- la fig. 3 illustre une troisième variante d'un dispositif électrochrome transparent selon l'invention,
- la fig. 4 illustre un exemple de dispositif électrochrome opaque,
- la fig. 5 illustre la possibilité de réaliser un dispositif électrochrome opaque dont la cathode est structurée, pour l'affichage réversible d'information,
- les fig. 6a à 6d illustrent différents modes d'exécution de dispositifs photoélectrochromes du type dynamique réagissant à la lumière visible (D-VIS) selon l'invention,
- les fig. 7a à 7d illustrent différents modes d'exécution de dispositifs photoélectrochromes du type dynamique réagissant à l'ultraviolet (D-UV) selon l'invention,
- les fig. 8a et 8b illustrent des dispositifs photoélectrochromes du type persistant réagissant à la lumière visible (P-VIS) (fig. 8a) et du type persistant réagissant à l'ultraviolet (P-UV) (fig. 8b),

- la fig. 9 illustre un dispositif photoélectrochrome selon l'invention pour l'écriture et le stockage réversible d'information,
- la fig. 10 illustre des exemples de structures de molécules électrochromes type n,
- la fig. 11 illustre un exemple de structure de molécule électrochrome type p, et
- la fig. 12 illustre des exemples de structures de molécules de sensibilisateurs avec électrochromophore type p lié.

Les désignations des électrodes comme *anode* et *cathode* ci-après se réfèrent à leur fonction durant le processus de coloration du système. Dans les processus de coloration décrits, les tensions appliquées le sont de manière à ce que la cathode soit polarisée négativement et l'anode, positivement.

## 1. Systèmes électrochromes (fig. 1 à 5)

### 1.1. Systèmes électrochromes transparents (fig. 1 à 3) pour le contrôle de la transmission lumineuse avec une source de courant-tension extérieure (type I-a).

Un tel système comprend deux électrodes parallèles transparentes dont les supports respectifs 1 et 8 sont constitués chacun d'une plaque de verre ou de plastique conducteur, par exemple une plaque de verre revêtue d'oxyde d'étain 2 et 7, de préférence dopé, ou d'oxyde d'indium et étain, reliées à un circuit électrique extérieur par le biais de contacts 9 (fig. 1 à 3).

L'une des électrodes (cathode) est constituée d'une couche transparente de semi-conducteur nanocristallin, par exemple du dioxyde de titane, d'une épaisseur comprise entre 0,3 et 10  $\mu\text{m}$ , par exemple 7  $\mu\text{m}$  (référence 3 des fig. 1 à 3). Sa surface comporte une monocouche de molécules électrochromophores adsorbées du type de celles définies à la figure 10 (molécules (1) à (7)) et symbolisées dans les fig. 1 à 3 (détails 3a) par des triangles. Ces molécules comprennent premièrement un groupe d'attache, deuxièmement un groupe électrochromophore, groupe qui n'absorbe pas la lumière visible à l'état oxydé (triangles blancs) mais l'absorbe à l'état réduit (triangles noirs) (électrochromophore type n) et troisièmement, éventuellement, un ou plusieurs groupes polymérisables ou

condensables. Le potentiel d'oxydoréduction de l'électrochromophore entre ses deux états d'oxydation doit être proche du niveau ou plus négatif que le niveau de la bande de conduction du semi-conducteur, par exemple entre 0 et - 0,8 V pour le dioxyde de titane. Le groupe d'attache doit permettre l'adsorption de la molécule sur le semi-conducteur. Dans le cas du dioxyde de titane, on peut utiliser comme groupe électrochromophore par exemple un ou plusieurs groupement viologène (dialkyl-4,4' bipyridinium) ou diimide de l'acide naphthalénetetracarboxylique-1,4,5,8, et comme groupe d'attache par exemple un carboxylate, un salicylate, un catécholate ou un phosphonate. Le groupe polymérisable, par exemple vinyle ou pyrrole, ou condensable, par exemple amine ou alcool, doit permettre, une fois l'adsorption effectuée, de lier les molécules entre elles de manière à rendre la couche résistante à la désorption.

Comme représenté sur les figures 1 et 2, l'autre électrode (anode) est formée d'une couche 6 (et détail 6a) dense de matériau transparent de type polymérique réversiblement oxydable, incolore à l'état réduit et, respectivement, incolore (fig. 1) ou coloré (fig. 2) à l'état oxydé. La quantité de ce matériau doit être telle que l'on puisse en extraire au moins le nombre d'électrons nécessaire à réduire tous les groupements électrochromes adsorbés sur la cathode. Ce matériau est par exemple le poly-ferrocyanure de fer (II) ("blanc de Prusse") qui, à l'état oxydé constitue le "bleu de Prusse", électrodéposé selon la méthode décrite par Itaya, Ataka et Toshima dans *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 4767.

Alternativement (fig. 3), l'anode est formée d'une couche 6 transparente de semi-conducteur nanocristallin analogue à la cathode et dont la surface porte une monocouche de molécules adsorbées (carrés dans le détail 6a de la fig. 3) qui comprennent premièrement un groupe d'attache, deuxièmement un groupe électrochromophore qui n'absorbe pas la lumière visible à l'état réduit (carrés blancs) mais l'absorbe à l'état oxydé (carrés noirs) (électrochromophore type p, telle la molécule (8) de la fig. 11) et troisièmement, éventuellement un ou plusieurs groupes polymérisables ou condensables. Le potentiel d'oxydoréduction de l'électrochromophore entre ces deux états doit être proche du niveau de la bande de conduction du semi-conducteur, par exemple entre 0 et -0,8 V pour le dioxyde de titane. Le groupe électrochromophore peut aussi être remplacé par un groupe électroactif, aux propriétés électrochimiques semblables mais dont les deux états d'oxydation sont incolores. Dans le cas où les deux électrodes sont nanocristallines et portent des électrochromophores, anode et cathode peuvent porter les deux types d'électrochromophores, n et p coadsorbés, équilibre atteint de toute manière par désorption et diffusion au travers du système dans le cas où anode et cathode porteraient initialement des électrochromes respectivement p et n non-polymérisés.

Dans ce système où les deux électrodes sont identiques, avec coadsorption des deux électrochromophores, l'électrochromophore p est inerte sur la cathode et l'électrochromophore n est inerte sur l'anode. Toutefois, suivant la polarisation, chacune des électrodes peut être indifféremment utilisée comme anode ou comme cathode.

Dans le cas général où la molécule électrochromophore p est présente sur l'anode, la cathode peut aussi être dépourvue de molécules électrochromophores n. Son électroactivité est alors basée sur l'insertion réversible de petits cations dans le semi-conducteur nanocristallin, par exemple le lithium dans le cas du dioxyde de titane.

En principe, le nombre d'électrons délivrés par l'anode après oxydation de tous les électrochromophores p ou après insertion réversible maximale de cations doit être comparable au nombre d'électrons consommés par la cathode après réduction de tous les électrochromophores n. Pour ajuster l'état initial du système qui doit ne contenir que des électrochromophores dans leur état incolore, ou pour corriger des déviations ultérieures du système qui empêcheraient de retrouver cet état incolore, une petite électrode auxiliaire peut être prévue dans le système. Par une oxydation ou une réduction irréversible du solvant ou de l'électrolyte, des électrons peuvent être fournis ou soutirés aux électrodes électrochromes de manière à corriger cette déviation.

L'espace 4 entre les deux électrodes (fig. 1 à 3), compris entre 10 et 100  $\mu\text{m}$ , par exemple 30  $\mu\text{m}$ , est rempli d'une solution formée soit d'un sel liquide électrochimiquement inactif soit d'un sel électrochimiquement inactif en solution dans un solvant, avec adjonction éventuelle de billes de verre 5 pour assurer l'espacement des électrodes. Le sel liquide sera par exemple du type trifluorométhanésulfonate (triflate) ou bis-(trifluorométhyl)sulfonylamidure (bis-triflylamidure) de N,N'-dialkyl imidazolium, de N,N'-dialkyl triazolium ou de N-alkyl thiazolium, portant ou non d'autres groupes alkyle. Le sel électrochimiquement inactif en solution dans un solvant sera un desdits sels liquides ou un sel solide, par exemple le bistriflylamidure, le triflate, le perchlorate ou l'hexafluorophosphate de lithium, de tetraalkylammonium ou de dialkyl-1,3 imidazolium. Le solvant sera un liquide stable envers les composants du système, par exemple l'acétonitrile, le butyronitrile, le méthoxypropionitrile, le glutaronitrile, le diméthylsulfoxyde, le sulfolane, la diméthylformamide, la diméthylacétamide, la N-méthylloxazolidinone, la diméthyl-tetrahydro pyrimidinone (DMPU).

Ainsi, dans un exemple de réalisation, un système électrochrome a été réalisé selon la structure décrite, sur verre conducteur de  $\text{SnO}_2$ , avec une cathode de dioxyde de titane nanocristallin de 7  $\mu\text{m}$  d'épaisseur dérivée par le bromure de



N-méthyl N'-(propylphosphonate-3)-bipyridinium (molécule (1), fig. 10), une anode de poly-ferrocynure de fer (II) incolore déposé électrochimiquement et comme solution entre les électrodes, le bis-triflylamidure de lithium à une concentration de 0,3 M dans le glutaronitrile. La cellule est scellée par une colle ou un polymère fusible à chaud. Lorsque l'on applique entre les électrodes une tension de 1 V, l'absorbance du système à 600 nm passe de 0 à 1,5 en 2 secondes, l'aspect passant de l'incolore transparent au bleu foncé. Le processus est réversible dans le même intervalle de temps.

Dans une autre forme d'exécution, le même système a été réalisé avec une autre molécule adsorbée sur la cathode: le viologène dimérique muni d'un groupe propylphosphonate (molécule (2) fig. 10) dont le coefficient d'extinction au maximum d'absorption est double de celui du viologène 1. Avec un tel système, dans les mêmes conditions, l'absorbance à 550 nm passe de 0 à 3 en deux secondes, l'aspect passant de l'incolore transparent au bleu foncé. Le processus est réversible dans le même intervalle de temps.

Dans une autre exécution, le même système a été réalisé avec une autre molécule adsorbée sur la cathode: le bromure de bis-N,N'-[(carboxy-3 hydroxy-4 phényl)-4,4'] bipyridinium 6 (molécule (3) fig. 10). Un tel système, dans les mêmes conditions passe de même manière du jaunâtre transparent au vert foncé.

1.2. Systèmes électrochromes opaques pour le contrôle de la réflexion lumineuse avec une source de courant-tension extérieure (type I-b, fig. 4), permettant l'affichage d'information.

La structure du système est similaire à celle du système électrochrome transparent décrit sous 1.1. (éléments 2 et 5 et détail 3a identiques à ceux des fig. 1 à 3).

La cathode est constituée d'une couche opaque de semi-conducteur nanocristallin ou d'une couche transparente 3 de ce matériau, revêtue sur la face interne d'une couche opaque 3' de semi-conducteur microcristallin qui fonctionne dans les deux cas comme un réflecteur diffusif si l'électrochromophore est dans son état incolore.

L'anode 8 peut être constituée d'une plaque d'un métal oxydable électrochimiquement, par exemple le zinc, dont la forme oxydée est soluble dans le solvant utilisé et qui peut être oxydé à un potentiel proche de celui de la bande de conduction du semi-conducteur. La solution entre les électrodes 4 contient un sel du cation du métal constituant l'anode, à haute concentration.

Alternativement, l'anode peut être formée d'un dépôt de blanc de Prusse sur verre ou plastique conducteur, comme décrit sous 1.1.

Dans un exemple d'exécution, un système a été réalisé dont la cathode est formée de dioxyde de titane nanocristallin de 7  $\mu\text{m}$  d'épaisseur revêtu sur la face située à l'intérieur de la cellule électrochrome, d'une couche de dioxyde de titane microcristallin sous forme rutil, opaque, blanc. L'anode est constituée d'une plaque de zinc. La solution entre les électrodes contient du chlorure de zinc à la concentration de 0,2 M dans le bis-triflylamidure d'éthyl-1 méthyl-3 imidazolium. Le reste du dispositif est identique l'exécution décrite sous 1.1, avec les molécules adsorbées (1) ou (2) définies à la fig. 10. Le système passe de l'aspect blanc, par réflexion, à l'aspect bleu, par réflexion, en 2 secondes lorsque la tension appliquée entre les électrodes passe de 0 à 1 V. Le processus est réversible dans le même intervalle de temps. Si les deux électrodes sont connectées en court-circuit, le système devient bleu, état thermodynamiquement le plus stable, le potentiel d'oxydoréduction du zinc étant inférieur à celui du groupe électrochromophore viologène dans ces conditions. Que le système se trouve dans l'état coloré ou incolore, cet état persiste durant plusieurs heures lorsque le circuit est ouvert.

Dans un des deux exemples d'exécution 1.1 ou 1.2, l'électrode (verre conducteur et couche de semi-conducteur) peut être gravée de manière à déterminer des segments conducteurs séparés par des bandes isolantes. Des connexions électriques latérales permettent de contrôler indépendamment chacun des segments. On peut ainsi réaliser un dispositif permettant l'affichage de symboles, chiffres ou lettres (fig. 5).

## 2. Systèmes photoélectrochromes (fig. 6 à 9)

Le dispositif présente la propriété de modifier sa couleur sous l'effet de la lumière.

Le système comprend deux électrodes parallèles transparentes dont le support est constitué d'une plaques de verre ou de plastique conducteur, par exemple une plaque de verre revêtue d'oxyde d'étain dopé ou d'oxyde d'indium et étain.

Un tel système comprend, comme source de courant-tension interne une électrode photovoltaïque (références 1a et 1b fig. 6 à 8 et références 1, 2, 3 fig. 9) (photoanode). Cette électrode qui remplace l'anode décrite sous 1.1., est réalisée comme la cathode, par déposition d'une couche de semi-conducteur nanocristallin

sur une couche de verre ou de plastique conducteur. Sous illumination, la photoanode produit des électrons au potentiel de la bande de conduction cb (fig. 6 à 8) du semi-conducteur. Ces électrons sont acheminés par le circuit électrique extérieur 9, avec ou sans apport de tension supplémentaire, jusqu'à la cathode (références 6a et 6b fig. 6 à 8 et références 6, 7, 8 fig. 9) où, via la bande de conduction cb du semi-conducteur, ils réduisent les molécules électrochromes type n adsorbées. Les électrons sont restitués à la photoanode par l'oxydation d'une molécule réversiblement oxydable (donneur 15, fig. 6 et 7), éventuellement un électrochromophore de type p.

D'une part, on peut distinguer deux types de systèmes se colorant sous l'effet de la lumière:

D. Dynamique (fig. 6 et 7): les deux systèmes rédox, à savoir l'électrochrome n adsorbé et le donneur sont en contact électrochimique direct ou indirect. Dans le cas d'un contact direct, le donneur, en solution, peut être soit un médiateur électrochimique non-électrochromophore, soit un électrochromophore p. Dans le cas d'un contact indirect, l'électrochromophore p est fixé à l'anode par un groupe adsorbable et le contact électrochimique est assuré soit par un médiateur non-électrochromophore en solution, soit par un polymère conducteur. Le transfert d'électrons, direct ou indirect, oxyde l'électrochromophore n et réduit l'éventuel électrochromophore p, processus opposé à celui engendré par la lumière. De la compétition entre ces deux processus résulte l'état stationnaire dynamique du système caractérisé par une certaine proportion du ou des électrochromophores dans leur état coloré. La coloration globale s'adapte donc automatiquement et très rapidement à l'intensité de l'illumination. Le réglage préalable qui détermine la réponse du système s'effectue en ajustant les paramètres qui contrôlent la compétition entre les deux processus opposés: concentration du médiateur ou de l'électrochromophore p en solution, diffusion de ces espèces (par la viscosité du solvant par exemple), écartement des électrodes, rendement photovoltaïque de la photoanode. L'utilisateur peut contrôler la réponse par le biais du circuit électrique externe.

P. Persistant (fig. 8 et 9): les deux systèmes rédox, à savoir l'électrochromophore n adsorbé et le donneur ne sont pas en contact électrochimique. On peut soit fixer le donneur à la cathode par un groupe adsorbable, soit, si ce donneur est en solution, empêcher sa diffusion par une

membrane entre les électrodes. Ce type de système ne s'adapte pas à l'intensité instantanée de l'illumination mais se colore en fonction de la quantité de photons reçus depuis le début de l'illumination, jusqu'à atteindre un maximum (saturation) qui persiste même si l'intensité diminue ultérieurement. Le système peut être ramené à l'état incolore (effaçage) par l'action d'une source de courant-tension extérieure qui ramène le ou les électrochromophores dans leur état initial.

D'autre part, on peut définir deux types d'activité photovoltaïque de l'anode:

UV. Le semi-conducteur de l'anode est excité directement par la lumière ultraviolette ( $h\nu$  UV, fig. 7 et 8b) (excitation de la bande interdite). Le donneur est dans ce cas oxydé par les trous engendrés dans la bande de valence du semi-conducteur.

VIS. Le semi-conducteur est sensibilisé à la lumière visible ( $h\nu$  VIS, fig. 6 et 8a) par adsorption d'un colorant. Lorsque l'anode photovoltaïque est illuminée, le colorant qu'elle porte injecte des électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur. Le colorant doit être choisi tel qu'à l'état excité par la lumière visible, il soit capable d'injecter un électron dans cette bande de conduction. On peut utiliser par exemple un complexe de ruthénium comprenant des ligands aromatiques du type pyridine ou poly-pyridine dotés d'un groupe d'attache permettant l'adsorption, par exemple, le phosphonate, le carboxylate, le salicylate ou le catécholates.

De plus, pour assurer le flux des électrons de la photoanode vers la cathode et optimiser le système, il peut être nécessaire d'équiper le circuit électrique extérieur d'une source de courant-tension ou d'une diode.

Cette invention concerne alors tous les systèmes photoélectrochromes réalisés en combinant de toutes les manières possibles les principes D et P avec les principes UV et VIS.

## 2.1. Systèmes photoélectrochromes dynamiques pour filtres auto-adaptifs ou vitrages "intelligents" (II-B)

### 2.1.1. Systèmes réagissant à la lumière visible.

#### 2.1.1.1. Anode à colorant, cathode à électrochromophore (D-VIS, donneur en solution, fig. 6a et 6d).

La cathode est réalisée comme décrit sous 1.1. L'anode est également constituée d'une couche de dioxyde de titane nanocristallin mais d'un facteur de rugosité 10 à 30 fois inférieur à celui de la cathode, de manière à ce que sa couleur ne soit pas aisément perceptible et ne confère donc pas au système une coloration permanente. Par exemple, pour une cathode d'un facteur de rugosité égal à 1000, on réalisera une anode dont le facteur de rugosité vaudra 30 à 100. Si le facteur de rugosité varie linéairement avec l'épaisseur, à une cathode de par exemple 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur correspondra une anode de 0,3 à 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

La quantité de colorant S de l'anode étant très inférieure à la quantité d'électrochrome n de la cathode, chaque molécule de colorant doit effectuer plusieurs cycles d'injection d'électrons pour que tout l'électrochrome de la cathode soit réduit. Un médiateur électrochimique 15 en solution doit être présent qui puisse réduire le colorant oxydé  $S^+$  après chaque injection d'électron. Son potentiel d'oxydoréduction doit donc être inférieur à celui du colorant. De manière que le système revienne à l'état initial, incolore, lorsque l'illumination cesse, le médiateur électrochimique en forme oxydée doit être capable d'oxyder l'électrochrome réduit. Ce processus doit cependant être suffisamment lent pour que, sous illumination, l'état stationnaire atteint par le système soit caractérisé par une forte proportion d'électrochrome réduit. Une manière pratique d'ajuster la cinétique du processus consiste à varier la viscosité de la solution 4. Les sels liquides sont des solvants bien adaptés pour ce faire.

Dans une variante d'exécution, on peut utiliser comme médiateur électrochimique un électrochromophore p (fig. 6d).

Dans un exemple de réalisation, l'anode photovoltaïque formée d'une couche de dioxyde de titane nanocristallin de 0,3  $\mu\text{m}$  porte comme colorant adsorbé un complexe de ruthénium, par exemple le *cis*-dithiocyanato bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthénium(II) ou le triméthyl-4,4',4'' terpyridine phosphonatoterpyridine ruthénium (II), la cathode est formée d'une couche de dioxyde de titane nanocritallin de 7  $\mu\text{m}$  et porte les molécules électrochromophores adsorbées, par exemple la molécule (1) définie à la fig. 10, et la solution entre les électrodes comprend un sel de complexe de cobalt, par exemple le trifluorométhanesulfonate de tris-phénanthroline cobalt (II) et un sel de lithium, par exemple le bis-triflylamidure, dans un sel liquide décrit sous 1.1, par exemple le bis-triflylamidure d'éthyl-1 méthyl-2 imidazolium. Sous illumination par la lumière solaire simulée (AM 1,5), le système devient bleu et absorbe plus de 90% de la lumière à 600 nm. Lorsque l'illumination cesse, le système redevient incolore.

2.1.1.2. Anode avec donneur électrochromophore p lié au colorant, cathode à électrochromophore n (D-VIS, fig. 6b).

Un tel système est constitué comme sous 2.1.1.1 à l'exception du fait que le facteur de rugosité des deux électrodes 1a et 6a est en principe identique, compris entre 100 et 1500, par exemple 700 et que le colorant S adsorbé sur la cathode porte un groupe électrochromophore p lié à ce colorant par une liaison covalente.

Lorsque la photoanode est illuminée par la lumière visible ( $h\nu$  VIS), le colorant qu'elle porte injecte des électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur et oxyde immédiatement le groupe électrochromophore p qui devient coloré. Les électrons sont acheminés par le circuit électrique, jusqu'à la cathode où, via la bande de conduction du semi-conducteur, ils réduisent la molécule électrochrome adsorbée.

En principe, le nombre d'électrons délivrés par l'anode après oxydation de tous les électrochromophores p doit être comparable au nombre d'électrons consommés par la cathode après réduction de tous les électrochromophores n.

Un tel système est naturellement coloré dans les deux états illuminé et non-illuminé. En l'absence d'illumination, sa coloration résulte de l'absorption de la lumière par le colorant; sous illumination s'ajoutent les absorptions des électrochromophores p oxydé et n réduit.

La solution entre les électrodes est constituée d'un médiateur électrochimique dont le potentiel d'oxydoréduction est intermédiaire entre celui de l'électrochromophore p et celui de l'électrochromophore n. Sa concentration et les proportions de forme oxydée et réduite, en principe égales, sont ajustées de manière que le système revienne à l'état initial, incolore, lorsque l'illumination cesse. Ce processus doit cependant être suffisamment lent pour que sous illumination, l'état stationnaire atteint par le système soit caractérisé par une forte proportion d'électrochrome n réduit et d'électrochrome p oxydé. Une manière pratique d'ajuster la cinétique du processus consiste à varier la viscosité de la solution. Les sels liquides sont des solvants bien adaptés pour ce faire.

Dans un exemple de réalisation, l'anode photovoltaïque est formée d'une couche de dioxyde de titane nanocritallin de 7  $\mu\text{m}$  qui porte comme molécule adsorbée (molécules (9) ou (10) définies à la fig. 12) un complexe de ruthénium, par exemple le ruthénium bis-terpyridine muni d'un groupe d'attache, par exemple le phosphonate et lié à un groupe électrochromophore p, par exemple le (bis(4',4,"-méthoxyphényl)amino-4 phényl (pour la molécule (9)) ou le (bis(4',4,"-méthoxyphényl)amino-4 phenoxy-méthyl (pour la molécule (10)). La cathode formée d'une couche de dioxyde de titane nanocritallin de 7  $\mu\text{m}$  porte une monocouche de

molécules électrochromophores n adsorbées, par exemple la molécule (1) définie à la fig. 10. La solution entre les électrodes comprend un sel de complexe de cobalt sous forme de cobalt (II) et de cobalt (III), par exemple le trifluorométhanesulfonate de tris-phénanthroline cobalt et un sel de lithium, par exemple le bis-triflylamidure, dans un sel liquide décrit sous 1.1, par exemple le bis-triflylamidure d'éthyl-1 méthyl-2 imidazolium. Sous illumination par la lumière solaire simulée (AM 1,5), le système passe de l'orange au vert et absorbe alors plus de 90% de la lumière de 600 à 750 nm. Lorsque l'illumination cesse, le système redevient orange et l'absorption de 600 à 750 nm redevient inférieure à 10%.

#### 2.1.1.3. Anode avec électrochromophore coadsorbé (D-VIS, fig. 6b)

Un tel système est constitué comme sous 2.1.1.2 à l'exception du fait que le groupe électrochromophore p n'est pas lié par une liaison covalente au colorant, mais constitue une molécule distincte, portant également un groupe d'attache et coadsorbée avec le colorant sur la photoanode. Le processus d'oxydation de l'électrochromophore p par le colorant n'est plus intramoléculaire, comme sous 2.1.1.2 mais intermoléculaire. Si le colorant est capable d'oxyder successivement plusieurs molécules électrochromophores p coadsorbées, il est possible d'adsorber plus de molécules électrochromophores que de colorant, ce qui limite la coloration du système non-illuminé.

La solution entre les électrodes est identique à celle décrite sous 2.1.1.1.

Dans un exemple de réalisation, l'anode photovoltaïque est formée d'une couche de dioxyde de titane nanocritallin de 7  $\mu\text{m}$  qui porte comme molécules adsorbées premièrement un complexe de ruthénium, par exemple le ruthénium bis-terpyridine muni d'un groupe d'attache, par exemple le phosphonate et deuxièmement une molécule électrochromophore p, par exemple la molécule (8) définie à la fig. 11. La concentration de surface de la molécule électrochromophore est deux fois supérieure à celle du colorant, proportion obtenue en sensibilisant l'électrode par immersion dans une solution des deux molécules dans un rapport de concentrations de un colorant pour deux électrochromophores. La cathode formée d'une couche de dioxyde de titane nanocritallin de 7  $\mu\text{m}$  porte une monocouche de molécules électrochromophores n adsorbés, par exemple la molécule (1) définie à la fig. 10. La solution entre les électrodes est identique à celle décrite sous 2.1.1.2. Sous illumination par la lumière solaire simulée (AM 1,5), le système passe de l'orange très clair au bleu foncé et absorbe alors plus de 90% de la lumière de 600 à 750 nm. Lorsque l'illumination cesse, le système revient à son état initial et l'absorption de 600 à 750 nm redevient inférieure à 10%.

2.1.1.4. Anode avec donneur électrochromophore p lié au colorant, cathode sans électrochromophore (D-VIS, fig. 6c).

Les dispositifs décrits sous 2.1.1.2 et 2.1.1.3 peuvent aussi être réalisés avec une cathode 6b de verre ou plastique conducteur (exécution transparente) ou de métal (exécution opaque) qui ne porte aucune couche de semi-conducteur ni de molécules adsorbées. Le système peut alors contenir, comme médiateur électrochimique, un électrochromophore type p en solution.

#### 2.1.2. Systèmes réagissant à l'ultraviolet

2.1.2.1. Electrochromophore p adsorbé à l'anode, électrochromophore n adsorbé à la cathode (D-UV, , fig. 7a)

Pour obtenir un système réagissant à l'ultraviolet, il convient d'adsorber sur la photoanode 1b une monocouche de molécules électrochromophores incolores à l'état réduit et colorées à l'état oxydé (électrochromophore p) et sur la cathode 6a, une monocouche de molécules électrochromophores n. Le facteur de rugosité des deux électrodes est en principe identique, compris entre 100 et 1500, par exemple 700. En principe, le nombre d'électrons délivrés par la l'anode après oxydation de tous les électrochromophores p doit être comparable au nombre d'électrons consommés par la cathode après réduction de tous les électrochromophores n.

Lorsque la photoanode est illuminée par un rayonnement d'ultraviolet proche ( $h\nu$  UV) (350-420 nm), l'excitation des électrons de la bande de valence du semi-conducteur dans la bande de conduction engendre dans cette bande de valence des "trous" d'un potentiel d'environ 3 V qui oxydent l'électrochromophore p qui devient coloré. Les électrons sont acheminés par le circuit électrique 9, jusqu'à la cathode où, via la bande de conduction du semi-conducteur, ils réduisent la molécule électrochrome adsorbée.

La solution entre les électrodes est constituée d'un médiateur électrochimique 15 dont le potentiel d'oxydoréduction est intermédiaire entre celui de l'électrochromophore p et celui de l'électrochromophore n. Sa concentration et les proportions de forme oxydée et réduite, en principe égales, sont ajustées de manière à ce que le système revienne à l'état initial, incolore, lorsque l'illumination cesse. Ce processus doit cependant être suffisamment lent pour que sous illumination, l'état stationnaire atteint par le système soit caractérisé par une forte proportion d'électrochrome n réduit et d'électrochrome p oxydé. Une manière



pratique d'ajuster la cinétique du processus consiste à varier la viscosité de la solution. Les sels liquides sont des solvants bien adaptés pour ce faire.

Dans un exemple de réalisation, l'anode photovoltaïque est formée d'une couche de dioxyde de titane nanocristallin de 7  $\mu\text{m}$  qui porte comme molécule électrochromophore p adsorbée une triarylamine munie d'un groupe d'attache, par exemple le (bis(4',4''-méthoxyphényl)amino-4 phénoxy)-3 propylphosphonate de sodium (molécule (8) définie à la fig. 11). La cathode formée d'une couche de dioxyde de titane nanocristallin de 7  $\mu\text{m}$  porte l'électrochromophore n adsorbé, par exemple la molécule (1) définie à la fig. 10. La solution entre les électrodes est identique à celle décrite sous 2.1.1.2.

#### 2.1.2.2. Anode avec donneur électrochromophore p, cathode sans électrochromophore (D-UV, fig. 7b)

Le dispositif décrit sous 2.1.2.1 peut aussi être réalisé avec une cathode 6b de verre ou plastique conducteur (exécution transparente) ou de métal (exécution opaque) qui ne porte aucune couche de semi-conducteur ni de molécules adsorbées. Le système peut alors contenir, comme médiateur électrochimique 15, un électrochromophore type n en solution.

#### 2.1.2.3. Anode sans donneur électrochromophore, cathode avec électrochromophore n (D-UV, fig. 7c)

Le dispositif décrit sous 2.1.2.1 peut aussi être réalisé avec une anode 1b dont le semi-conducteur ne porte aucune couche de molécules électrochromophores adsorbées. Les trous dans la bande de valence du semi-conducteur oxydent alors directement le médiateur électrochimique 15 en solution qui oxyde le composé électrochrome n réduit de la cathode 6a.

#### 2.1.2.4. Anode sans donneur électrochromophore, cathode sans électrochromophore, médiateur électrochimique électrochromophore p en solution. (D-UV, fig. 7d).

Le dispositif décrit sous 2.1.2.3 peut aussi être réalisé avec une cathode 1b de verre ou plastique conducteur (exécution transparente) ou de métal (exécution opaque) qui ne porte aucune couche de semi-conducteur ni de molécules adsorbées. Le médiateur électrochimique 15 est alors un électrochromophore p.

## 2.2. Systèmes photoélectrochromes persistants pour le stockage réversible d'information (III-A) (fig. 8 et 9)

### 2.2.1. Systèmes réagissant à la lumière visible (P-VIS, fig. 8a et 9)

Le dispositif présente la propriété de modifier sa couleur sous l'effet de la lumière lorsqu'une tension lui est appliquée. Quelle que soit l'illumination, il retourne à l'état initial lorsque la tension est inversée.

Le système comprend deux électrodes parallèles transparentes ou opaques comme décrit sous 2.1. connectées par un circuit électrique muni d'une source de courant-tension 9.

#### 2.2.1.1. Systèmes transparents

L'anode 1a (fig. 8a) ou 1, 2, 3 (fig. 9) avec molécules adsorbées est constituée de manière analogue à celle décrite sous 2.1.1.2. (molécules adsorbées du type (9) et (10) définies à la fig. 12 et représentées dans la fig. 9, détail 3a, par un rectangle (chromophore) et un carré (électromophore p)) ou à celle décrite sous 2.1.1.3. (coadsorption des molécules adsorbées du type (8) définie à la fig. 11 et d'un complexe de ruthénium muni d'un groupe d'attache). En plus de ces molécules, il peut être nécessaire de coadsorber une molécule électrochimiquement inactive qui isole les électrochromophores p adsorbés les uns des autres, de manière à éviter les transferts d'électrons entre ces électrochromophores, qui empêcheraient le confinement local de l'information.

La cathode est réalisée comme décrit sous 1.1. à l'exception du fait qu'elle n'est pas revêtue d'une monocouche moléculaire. La solution entre les électrodes 4 contient un sel d'un ion intercalable réversiblement dans le semi-conducteur, dissous dans un solvant tel que décrit sous 1.1. Lorsqu'un faisceau de lumière 10 (fig. 9), par exemple laser, atteint un domaine de l'anode, le colorant du site injecte des électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur, et le colorant oxydé oxyde immédiatement le groupe électrochromophore p qui lui est lié. Sous l'effet de la tension électrique appliquée, l'électron est extrait de l'anode et acheminé à la cathode où il permet l'intercalation d'un cation.

Dans une variante, la cathode est réalisée comme décrit sous 1.1. à l'exception du fait qu'elle est revêtue d'une monocouche moléculaire d'un électrochromophore n (fig. 8a) ou d'une molécule électroactive adsorbable dont les deux états d'oxydation sont incolores (élément n non-électrochromophore). Dans ce

cas, l'électron extrait de l'anode et acheminé à la cathode permet la réduction de la molécule électroactive électrochromophore ou non.

Dans une autre variante (fig. 9), la cathode est constituée d'une couche dense de matériau transparent 6 de type polymérique réversiblement oxydable, incolore dans ses deux états d'oxydation. Dans ce cas, l'électron extrait de l'anode et acheminé à la cathode permet la réduction du polymère.

La coloration locale engendrée par l'oxydation de la molécule électrochromophore à l'endroit de l'illumination peut être effacée en annulant la tension entre les électrodes et en les laissant donc en court-circuit, voire en appliquant une tension opposée.

Dans un exemple de réalisation, l'anode est formée d'une couche de dioxyde de titane nanocritallin de 7  $\mu\text{m}$  qui porte comme molécule adsorbée (molécule (9) ou (10) fig. 12) un complexe de ruthénium, par exemple le ruthénium bis-terpyridine muni d'un groupe d'attache, par exemple le phosphonate et lié à un groupe électrochromophore p, par exemple le (bis(4',4,"-méthoxyphényl)amino-4 phényl (pour la molécule (9)) ou le (bis(4',4,"-méthoxyphényl)amino-4 phenoxy-méthyl (pour la molécule (10)). La cathode est formée d'une couche de dioxyde de titane nanocritallin de 7  $\mu\text{m}$ . La solution entre les électrodes comprend un sel de lithium, par exemple le bis-triflylamidure dans un sel liquide décrit sous 1.1, par exemple le bis-triflylamidure d'éthyl-1 méthyl-2 imidazolium. Lorsque le système est soumis à une tension de 0,5 volts de manière que l'anode soit chargée positivement et la cathode négativement, une illumination localisée pendant une minute par de la lumière blanche d'une intensité de 1 soleil (AM 1,5) produit un changement de couleur de l'orange au vert exclusivement sur la portion éclairée. Le système peut être conservé en circuit ouvert dans cet état durant plusieurs heures. Il peut être ramené dans son état initial en appliquant une tension de - 0,5 volts.

#### 2.2.1.2. Systèmes opaques

Le système est identique au système photoélectrochrome transparent décrit sous 2.2.1, sauf en ce qui concerne la l'anode. Celle-ci est constituée d'une couche opaque de semi-conducteur nanocristallin.

Dans un exemple d'exécution, l'anode est formée de dioxyde de titane nanocristallin de 7  $\mu\text{m}$  d'épaisseur revêtu sur la face située à l'intérieur de la cellule, d'une couche de dioxyde de titane microcristallin sous forme rutile, opaque, blanc, qui porte comme molécule adsorbée (molécules (9) ou (10) fig. 12). Le reste du dispositif est identique à l'exécution décrite sous 2.2.1. Ce système est mieux compatible avec la présence d'un électromophore n sur la cathode, du fait que

celle-ci est cachée entièrement par l'anode opaque et que son éventuelle coloration n'interfère pas avec un processus de stockage et de lecture d'information qui a lieu sur l'anode.

#### 2.2.2. Systèmes réagissant à l'ultraviolet (P-UV, fig. 8b)

Dans le cas où la cathode ne porte pas de colorant adsorbé mais uniquement un composé électrochromophore p, le système réagit à la l'ultraviolet de la même manière que le système décrit sous 2.2.1. réagit à la lumière visible.

### Revendications

1. Dispositif électrochrome ou photoélectrochrome possédant la propriété de changer de couleur sous l'effet d'une tension électrique et /ou d'une variation d'intensité d'un rayonnement lumineux, ce dispositif comprenant au moins une cathode et une anode, l'une au moins de ces électrodes étant au moins en partie constituée d'un substrat transparent ou translucide portant un revêtement électriquement conducteur, et un électrolyte disposé entre ces électrodes ainsi qu'un circuit électrique reliant lesdites cathode et anode, caractérisé par le fait qu'au moins l'une de ces électrodes porte un revêtement constitué d'au moins une couche nanocristalline d'au moins un matériau semi-conducteur, ayant un facteur de rugosité au moins égal à 20, et une monocouche de molécules électroactives ou d'un polymère électroactif, adsorbée à la surface de ce revêtement, et par le fait que le dispositif contient au moins un composé électroactif auxiliaire, éventuellement dissous dans l'électrolyte, ayant la propriété de pouvoir être oxydé ou réduit de manière réversible.

2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit semi-conducteur est un oxyde de titane, de zirconium, de hafnium, de vanadium, de niobium, de tantale, de molybdène, de tungstène, de zinc, de strontium, de fer, de nickel, d'argent ou une perovskite desdits métaux.

3. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le circuit électrique comprend une source de courant-tension.

4. Dispositif photoélectrochrome selon la revendication 1, caractérisé par le fait que sa coloration s'adapte automatiquement à l'intensité lumineuse.

5. Dispositif électrochrome selon les revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que la cathode porte une monocouche adsorbée d'au moins un type de molécules électrochromophores qui comprennent au moins un groupe d'attache adsorbable, éventuellement un groupe polymérisable ou condensable et au moins un groupe électrochromophore type n dont la propriété est d'être incolore à l'état oxydé et coloré à l'état réduit, que ledit composé électroactif auxiliaire est fixé à l'anode sous forme d'un revêtement électroactif, et que ladite solution électrolytique entre les électrodes contient au moins un sel électrochimiquement inerte en solution dans un solvant.

6. Dispositif électrochrome selon la revendication 5, caractérisé par le fait que lesdites molécules électrochromophores comprennent, comme groupe électrochromophore, un groupe choisi parmi le N,N'-dialkylbipyridinium et la diimide de l'acide naphthalénetetracarboxylique-1,4,5,8.
7. Dispositif électrochrome selon la revendication 5, caractérisé par le fait que lesdites molécules électrochromophores comprennent comme groupe d'attache le groupe carboxylate, salicylate, catécholate ou phosphonate et, éventuellement, comme groupe polymérisable, le groupe vinyle ou pyrrole ou comme groupe condensable, le groupe alcool ou amine.
8. Dispositif électrochrome selon la revendication 5, caractérisé par le fait que la cathode et l'anode sont transparentes.
9. Dispositif électrochrome selon la revendication 5, caractérisé par le fait qu'un écran réfléchissant est placé derrière la cathode et que le système est opaque.
10. Dispositif électrochrome selon la revendication 9, caractérisé par le fait que l'écran réfléchissant est constitué d'une couche de semi-conducteur selon la revendication 2, microcristallin, déposé sur la face de la cathode intérieure au système.
11. Dispositif électrochrome selon la revendication 10, caractérisé par le fait que l'anode est une plaque de métal.
12. Dispositif électrochrome selon la revendication 11, caractérisé par le fait que ledit métal est le zinc.
13. Dispositif électrochrome selon la revendication 5, caractérisé par le fait que ledit revêtement électroactif est constitué d'une couche dense déposée électrochimiquement.
14. Dispositif électrochrome selon la revendication 13, caractérisé par le fait que ladite couche dense est le bleu de Prusse réduit ("blanc de Prusse", polyferrocyanure de fer (II)).

15. Dispositif électrochrome selon la revendication 13, caractérisé par le fait que ladite couche dense est un polymère organique électroactif.

16. Dispositif électrochrome selon la revendication 13, caractérisé par le fait que ladite couche dense est constituée d'un matériau composite comprenant un matériau électroactif.

17. Dispositif électrochrome selon la revendication 5, caractérisé par le fait que le revêtement électroactif est constitué d'une couche nanocristalline de semi-conducteur, dont le facteur de rugosité est supérieur à 20, à la surface duquel est adsorbée une monocouche de molécules électroactives ou un polymère électroactif.

18. Dispositif électrochromophore selon la revendication 17, caractérisé par le fait que les molécules électroactives sont des molécules électrochromophores comprenant un groupe d'attache adsorbable, éventuellement un groupe polymérisable ou condensable et un groupe électrochromophore type p dont la propriété est d'être incolore à l'état réduit et coloré à l'état oxydé.

19. Dispositif électrochrome selon la revendication 11, caractérisé en ce que la solution électrolytique contient également un sel du métal dont est constituée l'anode.

20. Dispositif électrochrome selon la revendication 5, caractérisé par le fait que ledit solvant est un sel liquide électrochimiquement inerte.

21. Dispositif électrochrome selon la revendication 20, caractérisé par le fait que ledit sel liquide est le trifluorométhanesulfonate ou le bis-trifluorométhylsulfonamidure d'éthyl-1 méthyl-3 imidazolium ou de propyl-1 diméthyl-2,3 imidazolium.

22. Dispositif électrochrome selon la revendication 5, caractérisé par le fait que ledit solvant est choisi parmi l'acétonitrile, le butyronitrile, le glutaronitrile, le méthoxypropionitrile, le diméthylsulfoxyde, le sulfolane, la diméthylformamide, la diméthylacétamide, la N-méthyloxazolidinone, la diméthyl-tetrahydro pyrimidinone (DMPU).

23. Dispositif électrochrome selon la revendication 5, caractérisé par le fait que ledit ou lesdits sels électrochimiquement inertes sont choisis parmi les hexafluorophosphate, trifluorométhanésulfonate, bis-trifluorométhylsulfonylamidure ou perchlorate de tétraalkylammonium, de dialkyl-1,3 imidazolium ou de lithium.
24. Dispositif photoélectrochrome selon la revendication 4, caractérisé par le fait que l'anode porte une couche nanocristalline de semi-conducteur, dont le facteur de rugosité est supérieur à 20, à la surface duquel est adsorbée une monocouche de sensibilisateur comprenant un groupe chromophore, un groupe d'attache adsorbable, éventuellement un groupe polymérisable ou condensable.
25. Dispositif photoélectrochrome selon la revendication 4, caractérisé par le fait que l'anode porte une couche nanocristalline de semi-conducteur, dont le facteur de rugosité est supérieur à 20, à la surface duquel est adsorbée une monocouche de molécules électrochromophores comprenant au moins un groupe d'attache adsorbable, au moins un groupe électrochromophore type p dont la propriété est d'être incolore à l'état réduit et coloré à l'état oxydé et éventuellement un groupe polymérisable ou condensable.
26. Dispositif photoélectrochrome selon la revendication 4, caractérisé par le fait que l'anode porte une couche nanocristalline de semi-conducteur, dont le facteur de rugosité est supérieur à 20, dépourvue de molécules adsorbées.
27. Dispositif photoélectrochrome selon la revendication 24, caractérisé par le fait que ledit sensibilisateur comprend un groupe électrochromophore type p lié au chromophore dont la propriété est d'être incolore à l'état réduit et coloré à l'état oxydé.
28. Dispositif photoélectrochrome selon la revendication 24, caractérisé par le fait que ledit sensibilisateur et lesdites molécules électrochromophores sont coadsorbés sur l'anode, dans des proportions de 1 à 1, de 1 à 2, ou de 1 à 5 ou plus.
29. Dispositif photoélectrochrome selon la revendication 4, caractérisé par le fait que la cathode porte une couche nanocristalline de semi-conducteur, dont le facteur de rugosité est supérieur à 20, à la surface duquel est adsorbée une monocouche d'au moins un type de molécules électrochromophores qui comprennent au moins un groupe d'attache adsorbable, au moins un groupe



électrochromophore type n dont la propriété est d'être incolore à l'état oxydé et coloré à l'état réduit et éventuellement un groupe polymérisable ou condensable.

30. Dispositif photoélectrochrome selon la revendication 4, caractérisé par le fait que ledit composé électroactif auxiliaire est un sel électrochimiquement actif capable de transporter les électrons entre cathode et anode, dissous dans ladite solution.

31. Dispositif photoélectrochrome selon la revendications 4, caractérisé par le fait que ledit composé électroactif auxiliaire est un groupe électrochromophore type p lié au chromophore, et que ladite solution contient ne contient que des sels électrochimiquement inactifs.

32. Dispositif photoélectrochrome selon la revendication 30, caractérisé par le fait que ledit sel électrochimiquement actif est un électrochromophore en solution type p ou type n.

33. Dispositif photoélectrochrome, pour le stockage d'information réversible, selon la revendication 4, caractérisé par le fait qu'un écran réfléchissant est placé derrière l'anode.

34. Dispositif photoélectrochrome selon la revendication 33, caractérisé par le fait que l'écran réfléchissant est constitué d'une couche de semi-conducteur microcristallin, déposé sur la face de l'anode intérieure au dispositif.

35. Dispositif photoélectrochrome, pour le stockage d'information réversible, selon la revendication 4, caractérisé par le fait que la cathode est constituée d'une couche dense de matériau électroactif réversiblement réductible déposée sur une couche de verre ou de plastique conducteur.

36. Dispositif photoélectrochrome, pour le stockage d'information réversible, selon la revendication 35, caractérisé par le fait que cette couche dense est un polymère organique électroactif ou un matériau composite comprenant un matériau électroactif.

37. Dispositif électrochrome ou photoélectrochrome selon la revendications 1, caractérisé par le fait qu'il comporte une petite électrode auxiliaire en plus de l'anode et de la cathode.

38. Composé électrochromophore de type n, caractérisé en ce qu'il est formé d'un ou plusieurs groupes viologène (dialkyl-4,4' bipyridinium) liés par une ou plusieurs chaînes alkyle pouvant inclure un ou plusieurs groupes phénylène et terminées par un groupe phosphonate, salicylate ou catécholate.
39. Composé électrochromophore de type n selon la revendication 38, caractérisé en ce qu'il comprend encore un groupe pyrrole, thiophène, vinyle, alcool ou amine.
40. Composé électrochromophore de type n, caractérisé en ce qu'il est formé d'un ou plusieurs groupes diimide de l'acide naphthalène-tétracarboxylique-1,4,5,8 liés par une ou plusieurs ou plusieurs chaînes alkyle pouvant inclure un ou plusieurs groupes phénylène et terminées par un groupe phosphonate, salicylate ou catécholate.
41. Composé électrochromophore de type n selon la revendication 40, caractérisé en ce qu'il comprend encore un groupe pyrrole, thiophène, vinyle, alcool ou amine.
42. Composé électrochromophore de type p, caractérisé en ce qu'il est formé d'un ou plusieurs groupes triarylamine liés par une ou plusieurs chaînes alkyle pouvant inclure un ou plusieurs groupes phénylène et terminées par un groupe phosphonate, salicylate ou catécholate.
43. Composé électrochromophore de type p selon la revendication 42, caractérisé en ce qu'il comprend encore un groupe pyrrole, thiophène, vinyle, alcool ou amine.
44. Composé sensibilisateur auquel sont liées un ou plusieurs groupes électrochromophores de type p, caractérisé en ce que le sensibilisateur est un complexe de ruthénium comprenant des ligands polypyridine dont un au moins possède un ou plusieurs groupes phosphonate, carboxylate, salicylate ou catécholate et un au moins un ou plusieurs groupes triarylamine.
45. Composé sensibilisateur selon la revendication 44, caractérisé en ce qu'il comprend encore un groupe pyrrole, thiophène, vinyle, alcool ou amine.

FIG. 1

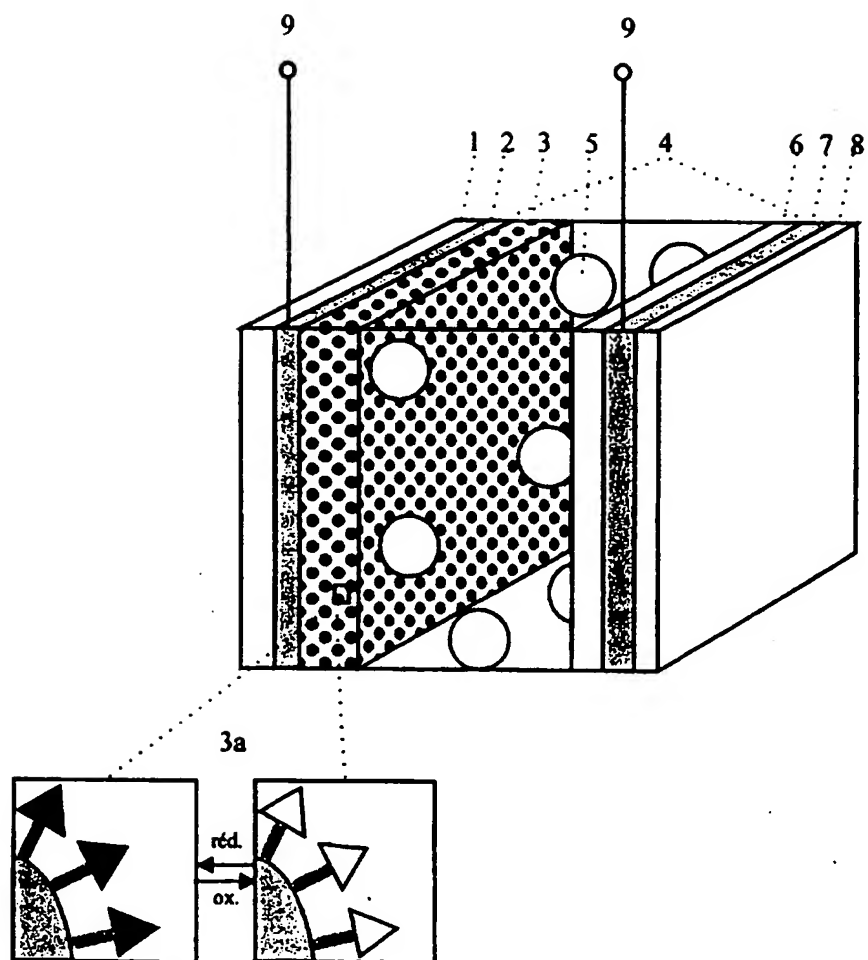


FIG.2

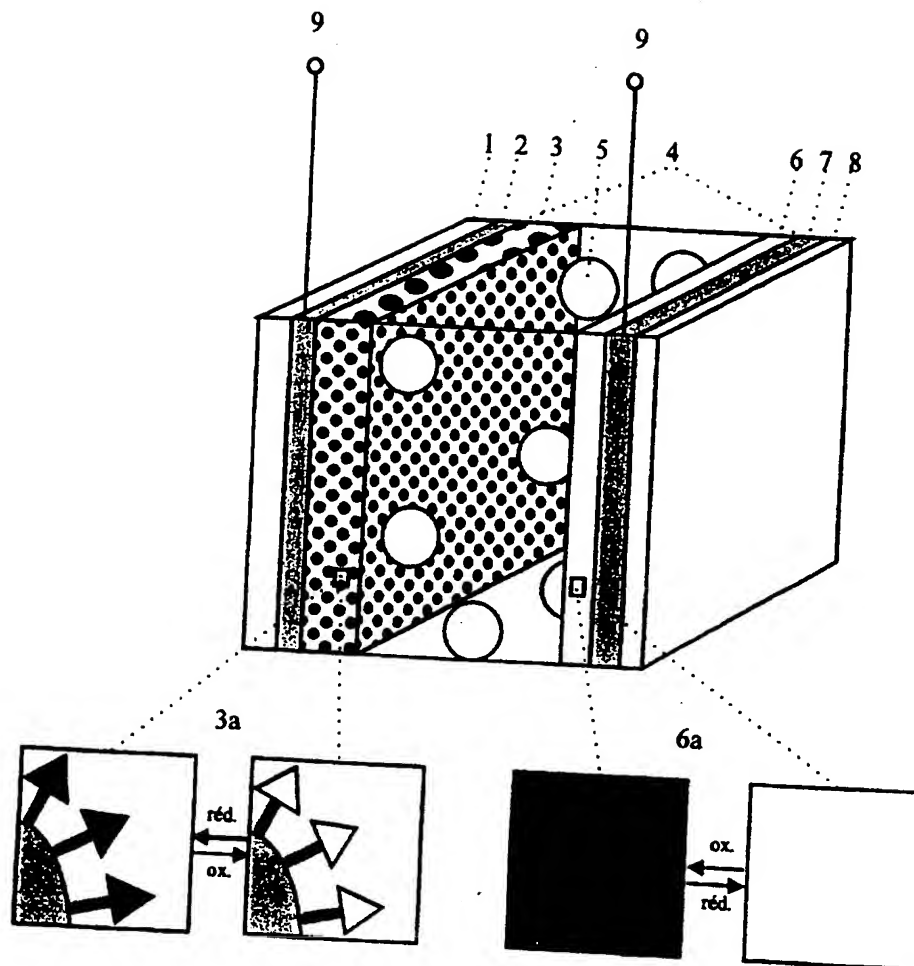


FIG.3

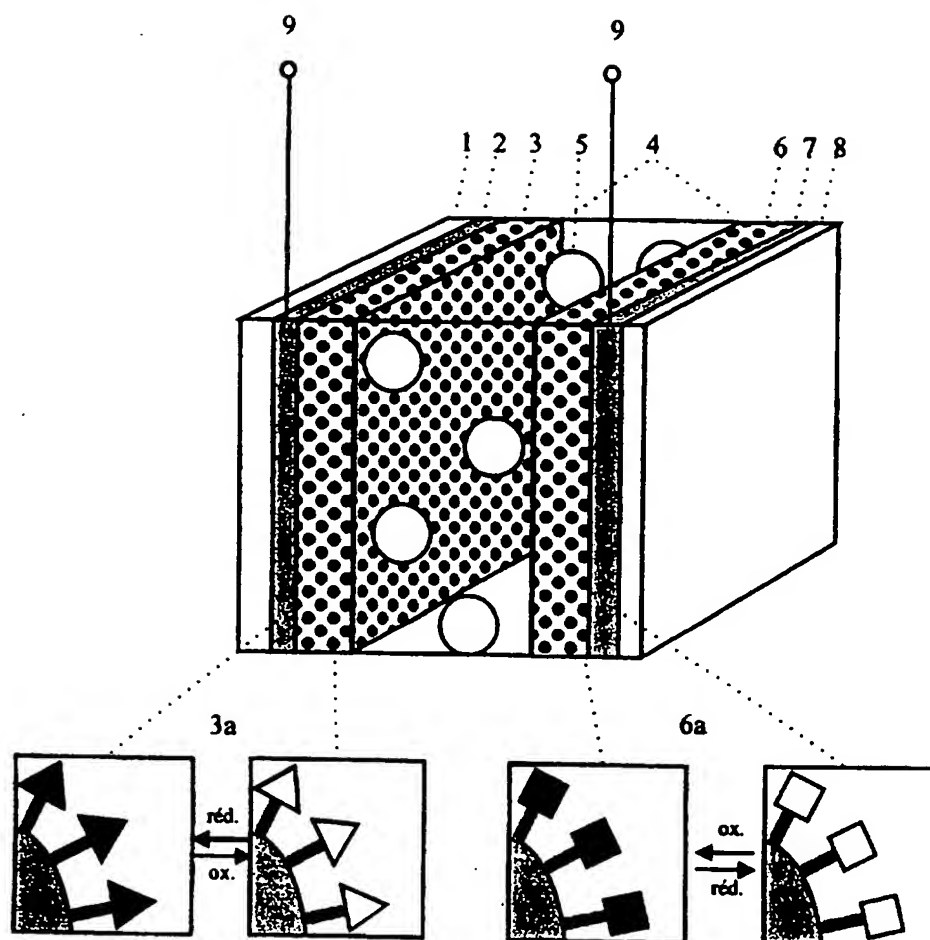


FIG.4

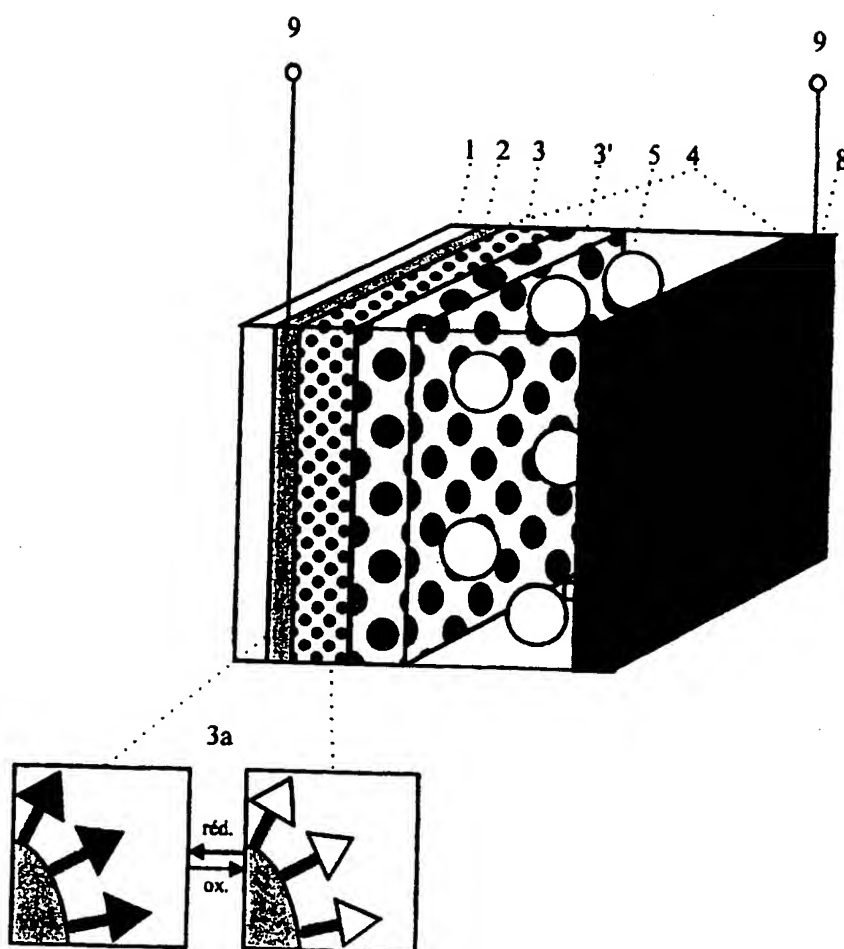


FIG.5

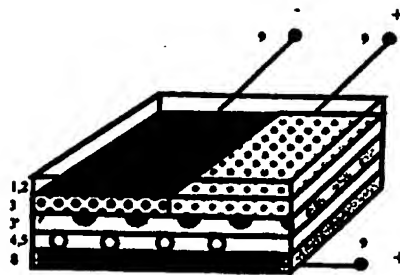


FIG. 6a

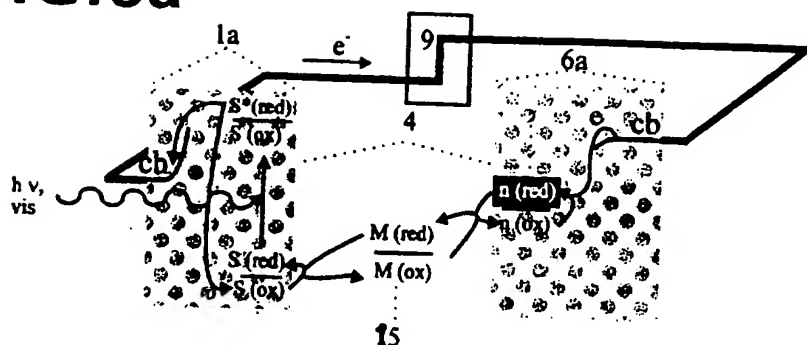


FIG. 6b

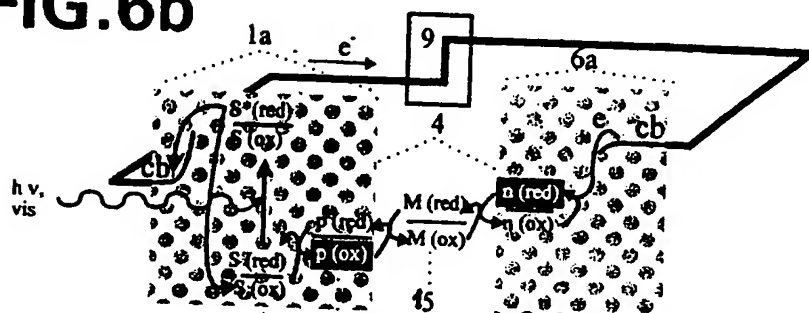


FIG. 6c

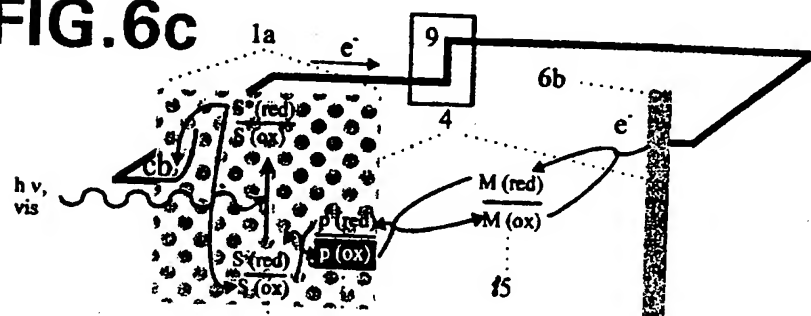
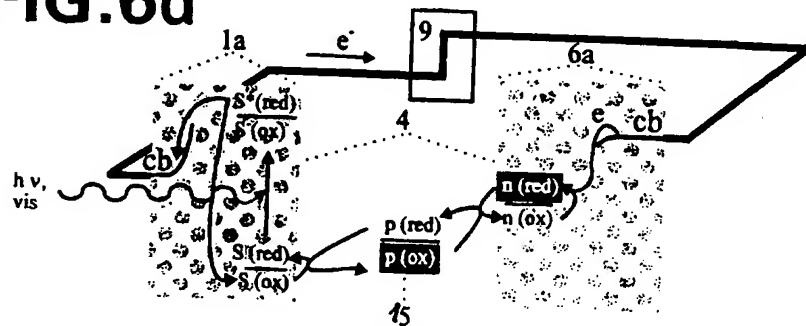


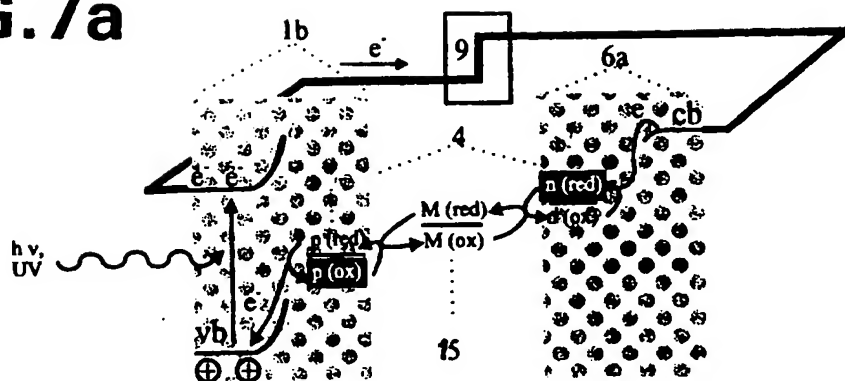
FIG. 6d



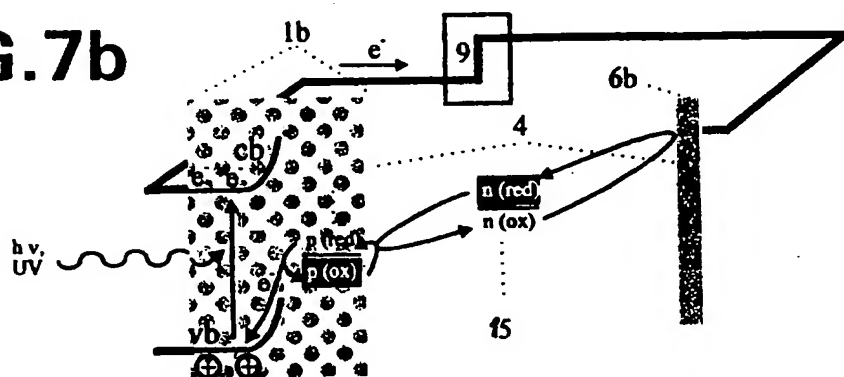


7/11

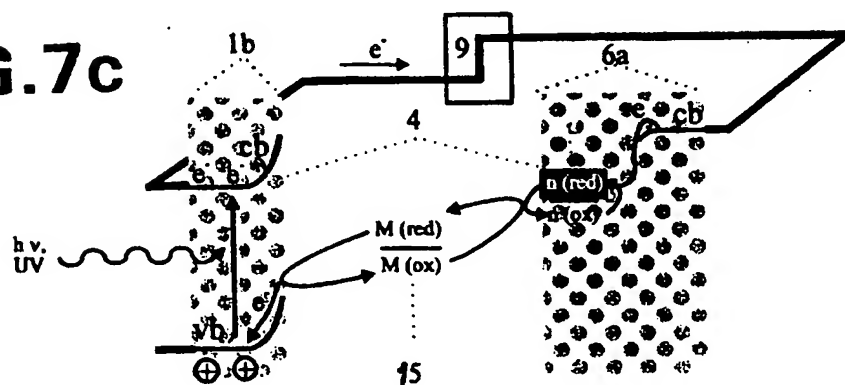
**FIG. 7a**



**FIG. 7b**



**FIG. 7c**



**FIG. 7d**

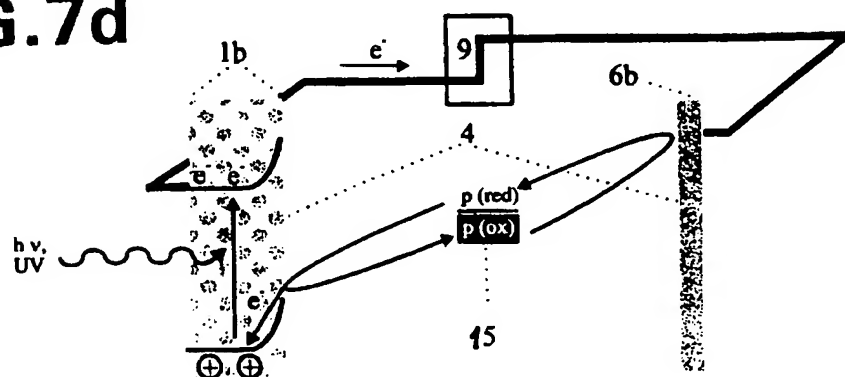


FIG.8a

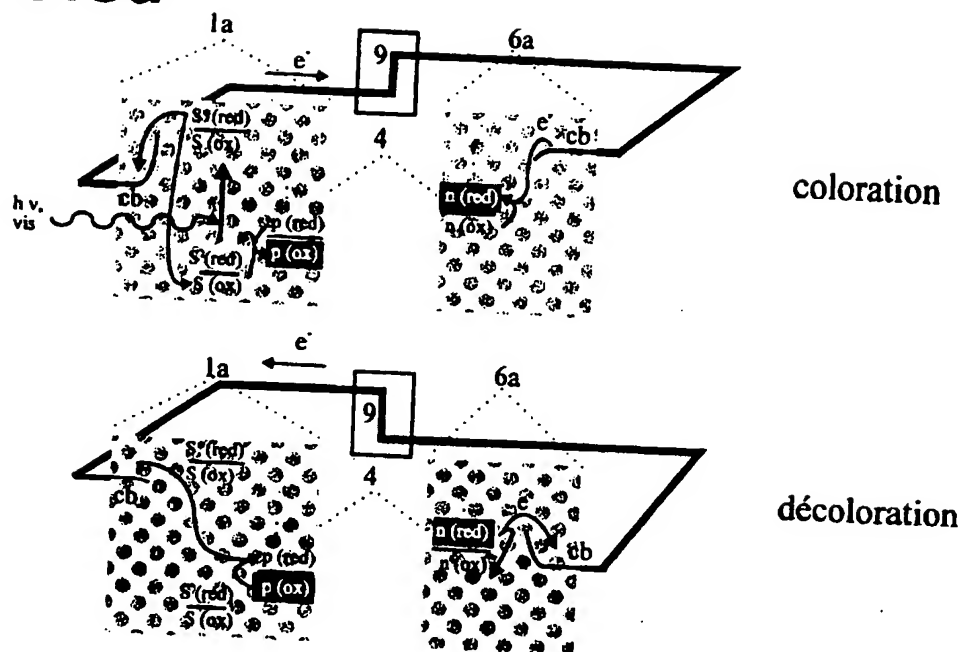


FIG.8b

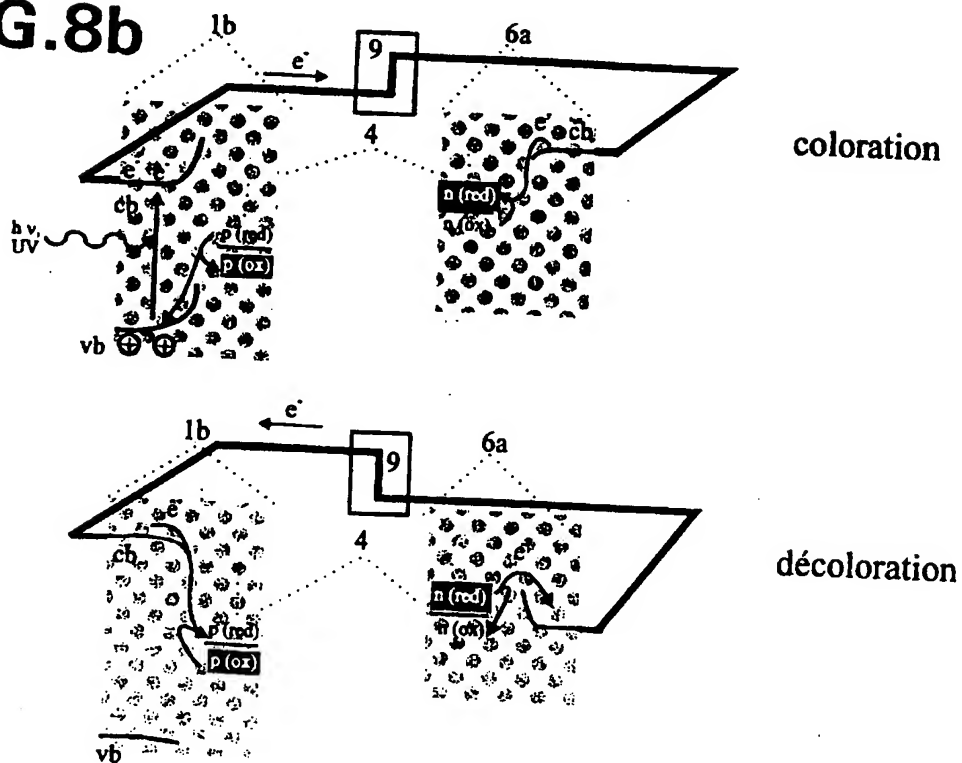


FIG.9

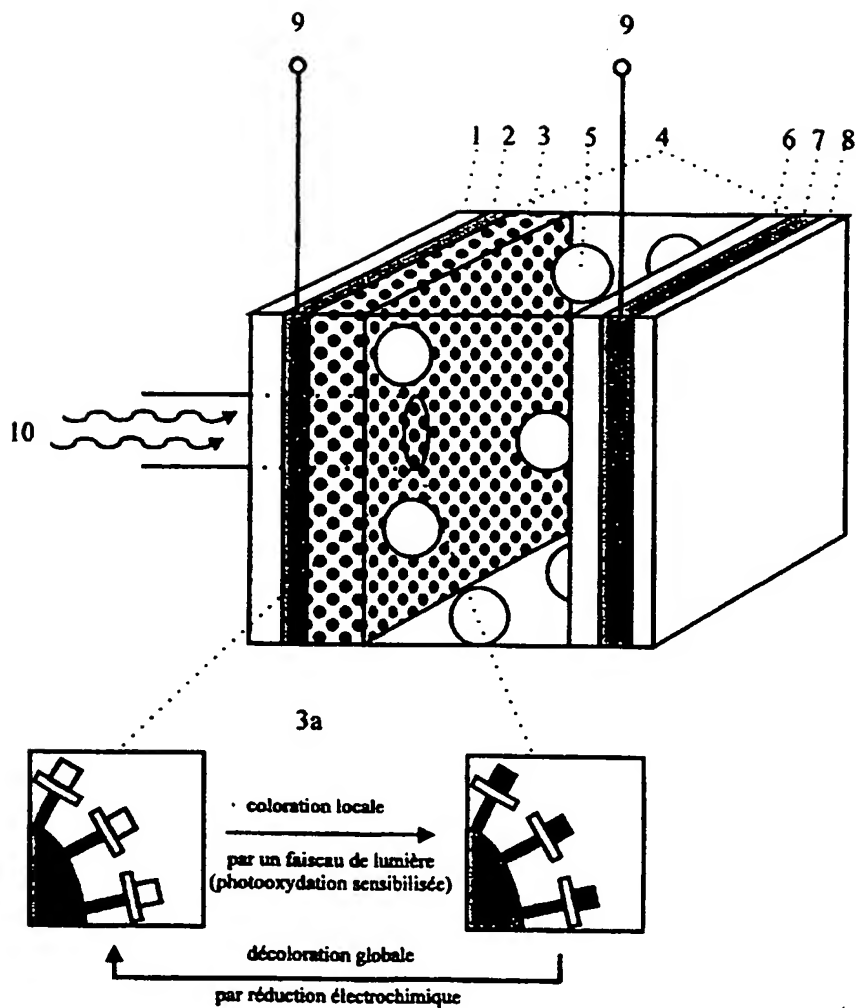
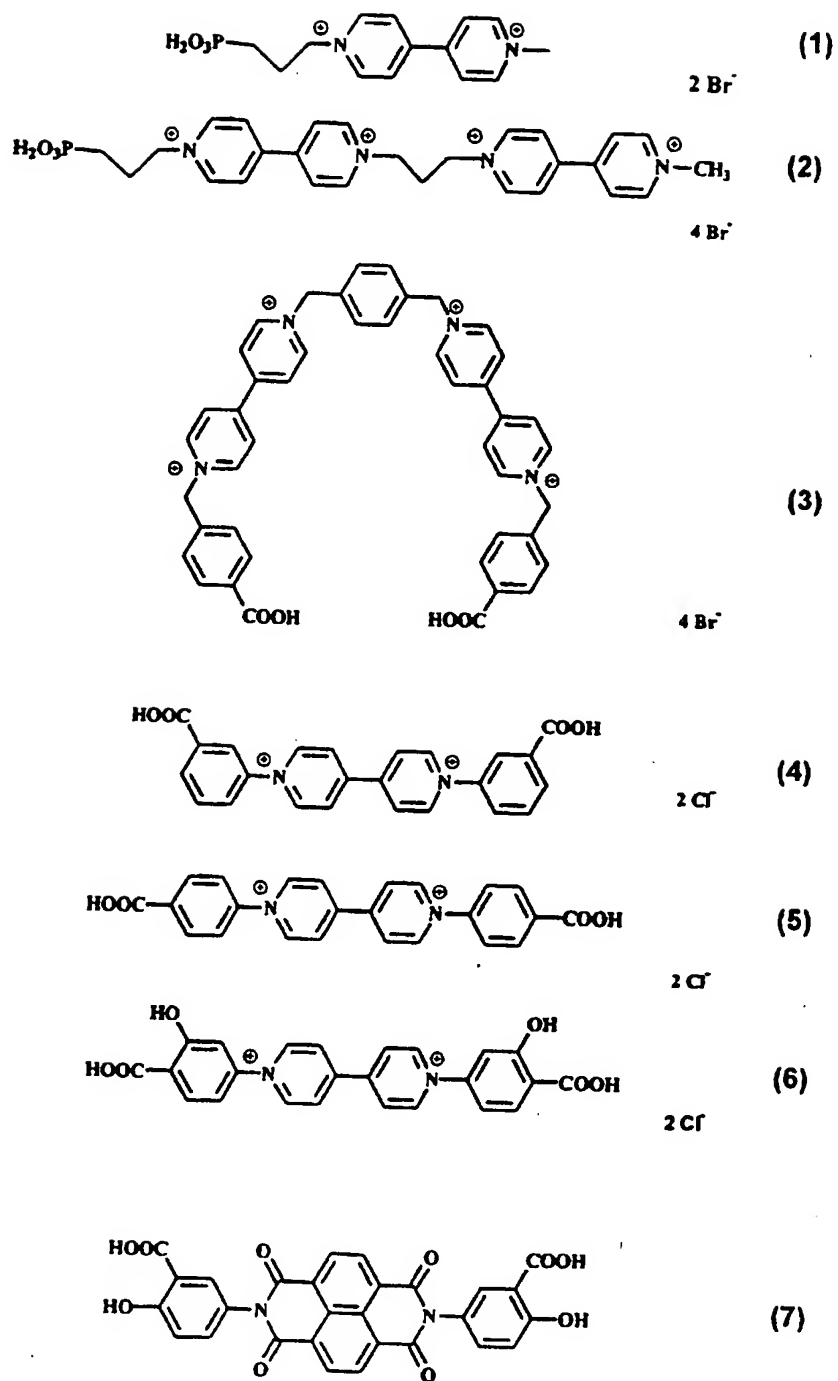
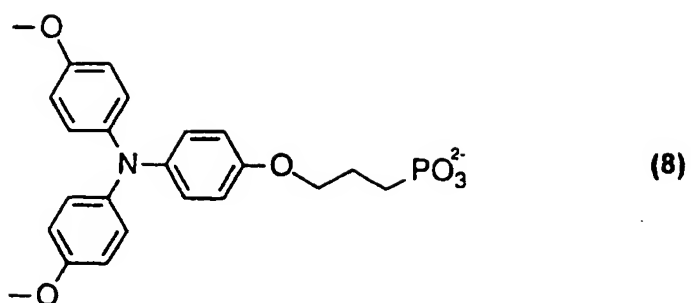
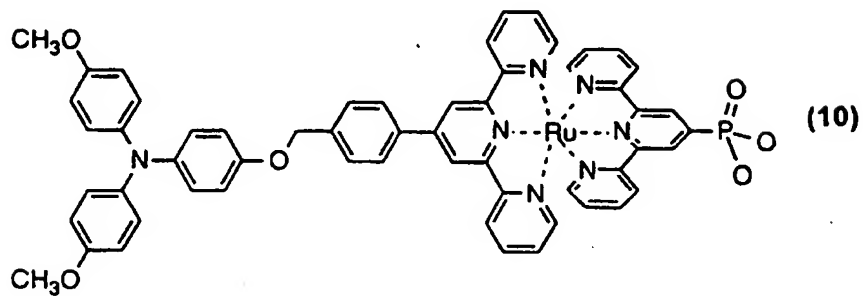
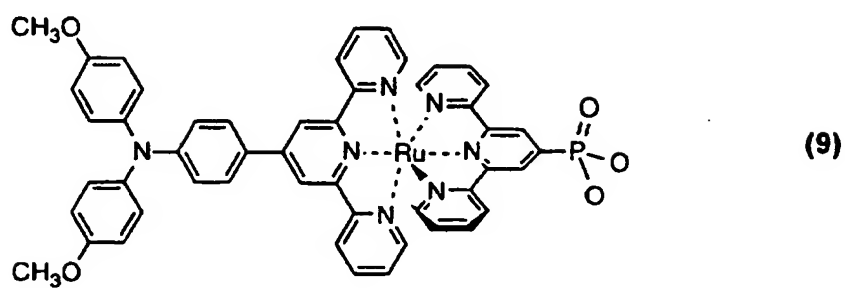


FIG. 10



11/11

**FIG.11****FIG.12**



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :

G02F 1/15, C09K 9/02

A3

(11) Numéro de publication internationale: WO 97/35227

(43) Date de publication internationale: 25 septembre 1997 (25.09.97)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/CH97/00104

(22) Date de dépôt international: 13 mars 1997 (13.03.97)

(30) Données relatives à la priorité:

712/96

15 mars 1996 (15.03.96)

CH

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ECOLE  
POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE  
[CH/CH]; DPR-Ecublens, CH-1015 Lausanne (CH).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BONHÔTE, Pierre  
[CH/CH]; Porte Rouge 19, CH-2000 Neuchâtel (CH).  
WALDER, Lorenz [DE/DE]; Libellenweg 9, D-49078 Os-  
nabrück (DE). GRÄTZEL, Michael [DE/CH]; Chemin du  
Marquisat 7a, CH-1025 Saint-Sulpice (CH).(74) Mandataire: GANGUILLET, Cyril; Abrema Agence Brevets  
et Marques Ganguillet & Humphrey, Avenue du Théâtre 16,  
Case postale 2065, CH-1002 Lausanne (CH).(81) Etats désignés: JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée

*Avec rapport de recherche internationale.**Avant l'expiration du délai prévu pour la modification  
des revendications, sera republiée si de telles  
modifications sont reçues.*(88) Date de publication du rapport de recherche  
internationale: 23 octobre 1997 (23.10.97)

(54) Title: ELECTROCHROMIC OR PHOTOELECTROCHROMIC DEVICE

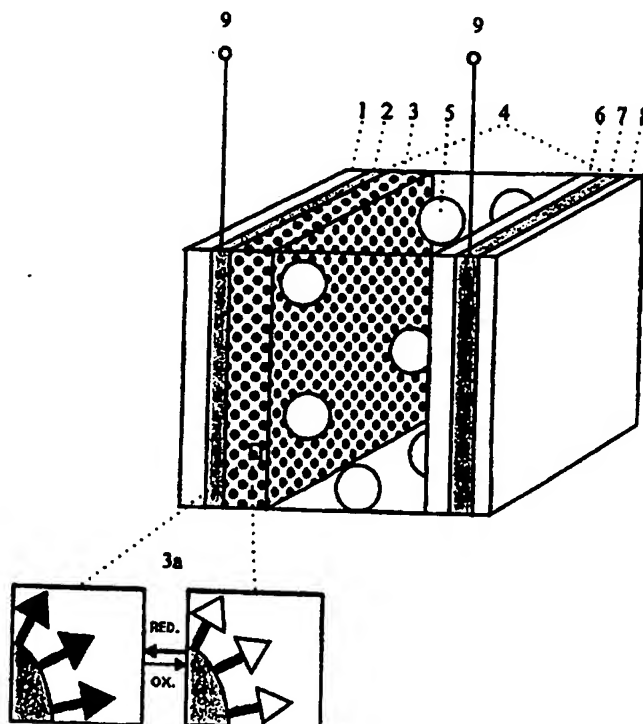
(54) Titre: DISPOSITIF ELECTROCHROME OU PHOTOELECTROCHROME

(57) Abstract

Electrochromic and photoelectrochromic de-  
vices using nanocrystalline semiconductor elec-  
trodes with a high specific surface area and surface-  
absorbed electrochromic molecules are disclosed.

(57) Abrégé

Dispositif électrochromes et  
photoélectrochromes qui utilisent des électrodes  
de semi-conducteur nanocristallin de haute surface  
spécifique à la surface desquelles sont absorbées  
des molécules électrochromes.



### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroon	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/CH 97/00104

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 G02F1/15 C09K9/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 G02F C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>OPTICAL MATERIALS TECHNOLOGY FOR ENERGY EFFICIENCY AND SOLAR ENERGY CONVERSION XIV, SAN DIEGO, CA, USA, 12-13 JULY 1995, vol. 2531, ISSN 0277-786X, PROCEEDINGS OF THE SPIE - THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING, 1995, SPIE-INT. SOC. OPT. ENG, USA, pages 60-69, XP000671702</p> <p>HAGFELDT A ET AL: "Nanostructured TiO/sub 2/ semiconductor electrodes modified with surface attached viologens: applications for displays and smart windows" paragraphs: 1. introduction and 2. experimental</p> <p style="text-align: center;">--- -/--</p>	<p>1-5,12, 13,24, 30,37</p>

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☐ Patent family members are listed in annex.

**\* Special categories of cited documents:**

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 June 1997

Date of mailing of the international search report

10.09.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

DIOT, P



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No  
PCT/CH 97/00104

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, MARCH 1994, NETHERLANDS, vol. 32, no. 3, ISSN 0927-0248, pages 307-321, XP000429673 LAMPERT C M: "Towards large-area photovoltaic nanocells: experiences learned from smart window technology" paragraph : 2.1. Nanocells ---	4,24,30
Y	SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, vol. 25, no. 3/04, 1 February 1992, pages 349-359, XP000265331 NAOYA KASHIWAZAKI: "NEW COMPLEMENTARY ELECTROCHROMIC DISPLAY UTILIZING POLYMERIC YBPC2 AND PRUSSIAN BLUE FILMS" paragraphs 1. Introduction and 2. Experimental see figure 1 ---	1-3,5, 12,13,37
A	OPTICAL MATERIALS TECHNOLOGY FOR ENERGY EFFICIENCY AND SOLAR ENERGY CONVERSION XIV, SAN DIEGO, CA, USA, 12-13 JULY 1995, vol. 2531, ISSN 0277-786X, PROCEEDINGS OF THE SPIE - THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING, 1995, SPIE-INT. SOC. OPT. ENG, USA, pages 220-227, XP000674997 HUGOT-LE GOFF A ET AL: "Study by Raman spectroscopy of the adsorption of Ru-bi and ter pyridinium complexes on nanocrystalline TiO/sub 2/ during photoelectrochemical experiments" -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/CH 97/00104

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims : 1 - 37  
Claims : 38 - 46

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Claims : 1 - 37

### Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema internationale No  
PCT/CH 97/00104

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 6 G02F1/15 C09K9/02		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 G02F C09K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>OPTICAL MATERIALS TECHNOLOGY FOR ENERGY EFFICIENCY AND SOLAR ENERGY CONVERSION            XIV, SAN DIEGO, CA, USA, 12-13 JULY 1995,            vol. 2531, ISSN 0277-786X, PROCEEDINGS OF THE SPIE - THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING, 1995, SPIE-INT. SOC. OPT. ENG, USA,            pages 60-69, XP000671702            HAGFELDT A ET AL: "Nanostructured TiO/sub 2/ semiconductor electrodes modified with surface attached viologens: applications for displays and smart windows"            paragraphes: 1. introduction and            2. experimental</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-5, 12, 13, 24, 30, 37
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</span> <span><input type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span> </div>		
<b>* Catégories spéciales de documents cités:</b>		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cite pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">10 Juin 1997</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">10. 09. 97</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tél. (- 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (- 31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">DIOT, P</div>

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema internationale No

PCT/CH 97/00104

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, MARCH 1994, NETHERLANDS, vol. 32, no. 3, ISSN 0927-0248, pages 307-321, XP000429673 LAMPERT C M: "Towards large-area photovoltaic nanocells: experiences learned from smart window technology" paragraphe : 2.1. Nanocells</p> <p>---</p>	4,24,30
Y	<p>SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, vol. 25, no. 3/04, 1 Février 1992, pages 349-359, XP000265331 NAOYA KASHIWAZAKI: "NEW COMPLEMENTARY ELECTROCHROMIC DISPLAY UTILIZING POLYMERIC YBPC2 AND PRUSSIAN BLUE FILMS" paragraphe: 1. Introduction and 2. Experimental voir figure 1</p> <p>---</p>	1-3,5, 12,13,37
A	<p>OPTICAL MATERIALS TECHNOLOGY FOR ENERGY EFFICIENCY AND SOLAR ENERGY CONVERSION XIV, SAN DIEGO, CA, USA, 12-13 JULY 1995, vol. 2531, ISSN 0277-786X, PROCEEDINGS OF THE SPIE - THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING, 1995, SPIE-INT. SOC. OPT. ENG, USA, pages 220-227, XP000674997 HUGOT-LE GOFF A ET AL: "Study by Raman spectroscopy of the adsorption of Ru-bi and ter pyridinium complexes on nanocrystalline TiO/sub 2/ during photoelectrochemical experiments"</p> <p>-----</p>	1

**Cadre I Observations - lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 1 de la première feuille)**

Conformément à l'article 17.2)a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1. ☐ Les revendications n°  
se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:
2. ☐ Les revendications n°  
se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:
3. ☐ Les revendications n°  
sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

**Cadre II Observations - lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 2 de la première feuille)**

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

RENDICATIONS : 1-37  
RENDICATIONS : 38-46

1. ☐ Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
2. ☐ Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.
3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n°:
4. ☒ Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n°:

REV. 1-37

Remarque quant à la réserve

- ☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant.
- ☐ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**